

0- 769988

На правах рукописи

Мустафина Асия Рафаэлевна

Закономерности образования и свойства внешнесферных
ассоциатов комплексов ионов *d*-и *f*-металлов с производными
каликсаренов

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань 2008

Работа выполнена в Институте органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Официальные оппоненты:

*доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
профессор*
Разумов Владимир Федорович

доктор химических наук, профессор
Федин Владимир Петрович

доктор химических наук
Литвинов Игорь Анатольевич

Ведущая организация:

Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, (Москва).

Защита состоится 4 июня 2008 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д
022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088 г. Казань, ул.
Арбузова, 8.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и
физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии
наук.

Отзывы на диссертацию просим присылать по адресу 420088 г. Казань, ул. Арбузова, 8,
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан « » _____ 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000437316

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Муратов

Муратова Р.Г.

Общая характеристика работы.Актуальность проблемы.

Комплексы ионов металлов с макроциклическими лигандами широко распространены в живых системах и являются основой функционирования многих жизненно важных процессов, таких как транспорт через клеточную мембрану и энзимный катализ. Селективность комплексообразования ионов металлов с макроциклами стала предпосылкой разработки высокоселективных аналитических методик определения и разделения ионов металлов. Возросший в последние годы интерес к макроциклам и их металлокомплексам обусловлен возможностью создания на их основе супрамолекулярных систем, которые можно использовать для разработки молекулярных проводов и сенсоров, устройств для хранения и передачи информации, различных молекулярных переключателей. Политопные лиганды имеют особую значимость для разработки металл-содержащих супрамолекулярных систем. Каликсарены являются сравнительно новым, но стремительно развивающимся классом лигандов. Легкость (по сравнению с циклодекстринами и кукурбитурилами) функционализации каликсаренов позволяет модифицировать определенными функциональными группами оба обода (верхний и нижний) каликсарена. Гидрофобная полость каликсарена также является дополнительным центром связывания как органических субстратов, так и металлокомплексов. Таким образом, каликсарены можно рассматривать как внутрисферные и внешнесферные лиганды для ионов и комплексов металлов. При образовании внешнесферного ассоциата между металлокомплексом и каликсареном полость последнего можно рассматривать как молекулярный контейнер, создающий определенное микро-окружение металлокомплекса-«гостя». В свою очередь замена молекул растворителя во внешнесферном окружении «гостя» на функциональные группы верхнего ободка и ароматические фрагменты гидрофобной полости может увеличивать липофильность или, наоборот, водорастворимость, а также модифицировать спектральные и редокс свойства металлокомплекса-«гостя». При анализе литературных данных найдены отдельные примеры изучения внешнесферных ассоциатов каликсаренов с металлокомплексами, однако отсутствуют систематические исследования, позволяющие выявить закономерности внешнесферной ассоциации каликсаренов с металлокомплексами различной природы и структуры, а также оценить изменение физико-химических свойств металлокомплексов при их внешнесферной ассоциации с каликсаренами. В тоже время, отмеченная выше способность каликсаренов к инклюзивному связыванию широкого круга органических соединений и металлокомплексов создает предпосылки дизайна и получения смешаннолигандных и гетероядерных комплексов нового типа, являющихся перспективной основой для разработки переключаемых супрамолекулярных систем.

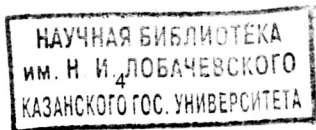
Цель работы.

Целью настоящей работы является разработка подхода к созданию новых супрамолекулярных металл-содержащих систем на основе внешнесферной ассоциации металлокомплексов с производными каликсаренов. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Изучить основные закономерности внешнесферной ассоциации металлокомплексов варьируемой природы и структуры с различными производными каликсаренов, а также изменений физико-химических свойств металлокомплексов, индуцируемых внешнесферной ассоциацией с каликсаренами.
2. На основе выявленных закономерностей внешнесферной ассоциации получить новые гомо- и гетерометаллические комплексы каликсаренов и оценить возможности электронного или энергетического обмена между металлоцентрами (один из которых является люминесцирующим) или органическим хромофором и люминесцирующим металлоцентром.
3. Выявить закономерности образования и рецепторные свойства наноразмерных агрегатов на основе каликсаренов.

Научная новизна.

Впервые на основании структурных и термодинамических (константы образования) данных выявлена взаимосвязь между структурными параметрами металлокомплекса-«гостя» и устойчивостью и структурой образуемых им внешнесферных ассоциатов с производными каликсаренов. Проанализировано изменение целого ряда физико-химических свойств (растворимость, спектры поглощения, эмиссионные спектры, электрохимические свойства) при переходе от металлокомплекса в растворе к его внешнесферному ассоциату с каликсареном. Выявлены основные типы взаимодействий «гость-хозяин», приводящие к наблюдаемым изменениям. Впервые выявлен конформационный переход от наиболее к наименее термодинамически устойчивой, но более гидрофобной конформации этилендиаминатного хелатного цикла в результате его погружения в полость каликсарена при образовании комплексов включения с сульфонатными производными каликсаренов бис- и трис-этилендиаминатов Co(III) , приводящий к модификации их редокс активности. Впервые найдены условия образования и получены гетерометаллические комплексы на *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареновой платформе за счет внешнесферной координации *d*-металлокомплекса и внутрисферной- *d*- или *f*-ионов металлов. Впервые найдены условия образования наноразмерных агрегатов на основе каликсаренов, обладающих способностью к температурно-индуцированному псевдофазному разделению и, одновременно, рецепторными свойствами, присущими каликсаренам.



Практическая значимость.

Разработанные в рамках данной работы редокс-активные и люминесцентные гомо- и гетерометаллические комплексы являются перспективными компонентами при создании редокс-активных и светоизлучающих полимерных материалов для нелинейной оптики и электролюминесцентных диодов. Данные по мицеллярной экстракции ионов лантанидов, а также данные по связыванию холина, карнитина и тетраметиламмония мицеллярными агрегатами на основе производных каликс[4]резорцинаренов являются основой для разработки аналитических методик распознавания и количественного определения указанных частиц в растворах.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) Закономерности внешнесферной ассоциации кинетически инертных и лабильных металлокомплексов с производными каликсаренов в водных и водно-органических растворах.
- 2) Модификация физико-химических свойств металлокомплексов (растворимость, спектральные, в том числе эмиссионные и редокс свойства), индуцируемые внешнесферной ассоциацией с каликсаренами.
- 3) Образование гетерометаллических комплексов на основе *л*-сульфонатотиакаликс[4]арена и их фотофизические свойства.
- 4) Изменение рецепторных свойств производных каликс[4]резорцинаренов при переходе от мономерных молекул к наноразмерным агрегатам с различной супрамолекулярной структурой.

Работа выполнена в лаборатории Физико-химии супрамолекулярных систем отдела Супрамолекулярной химии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН в рамках госбюджетной темы «Молекулярный дизайн селективных циклофановых рецепторов и конструирование супрамолекулярных систем, обладающих ионофорными, каталитическими и сенсорными свойствами на основе амфифильных каликсаренов, дендримеров, полимеров, ионов металлов и ПАВ» (№ гос. регистрации 01.200200919 от 15.01.2002), а также в рамках Программ фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и грантов РФФИ (проекты № 98-03-32760, 01-03-33049, 04-03-32909, 07-03-00282).

Личный вклад автора. Автором представляемой работы были сформулированы цель и задачи исследования, а также разработаны подходы к их решению. Большая часть экспериментальных данных получена сотрудниками лаборатории ФХМС н.с. Скрипачевой В.В., н.с. Елистратовой Ю.Г., м.н.с. Федоренко С.В. при непосредственном участии автора, а также аспирантами Загидуллиной И.Я., Заировым Р.Р. и Буриловым В.А., студентами химического факультета КГУ и КГТУ. В ходе выполнения представленной

работы под руководством автора были подготовлены и успешно защищены 3 кандидатских диссертаций.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на международных симпозиумах "Molecular design and synthesis of supramolecular architectures" (Казань, 2002, 2004 и 2006), на XVII и XVIII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Казань, 2003 и Москва, 2007), на X и XI международных семинарах "International seminar on inclusion compounds" (Казань, 2005 и Киев, 2007), на "XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry" (Дрезден, Германия, 2005), всероссийском симпозиуме «Нанопотоника» (Черноголовка, 2007) и XXI и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Киев, 2003 и Одесса, 2007).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 41 статья в отечественных и международных рецензируемых научных журналах, а также 9 тезисов устных докладов на международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (главы 2-5), экспериментальной части (глава 6), выводов и списка литературы (290 наименований).

Общий объем диссертации.

267 страниц, 45 таблиц и 107 рисунков.

Основное содержание работы.

В рамках литературного обзора (глава 1) проанализированы данные по закономерностям образования внешнесферных ассоциатов водорастворимых каликсаренов с металлокомплексами в растворах и их структуре в твердом состоянии. Проведено сопоставление с аналогичными данными для других внешнесферных макроциклических лигандов.

Глава 2. Закономерности внешнесферной ассоциации заряженных комплексов металлов и водорастворимых каликсаренов, имеющих ионизированные группы на ободке, в водных и водно-органических растворах.

Для изучения закономерностей внешнесферной ассоциации металлокомплексов и ионизированных каликсаренов в водных растворах в качестве водорастворимых каликсаренов были выбраны сульфатометилованный каликс[4]резорцинарен, $([H_8X]Na_4)$ и *n*-сульфонатотиакаликс[4]арен $([H_4Y]Na_4)$. Оба находятся в конформации «конус», которая дополнительно стабилизируется внутримолекулярными водородными связями между фенольными группами (Схема 1).

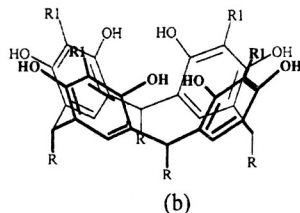
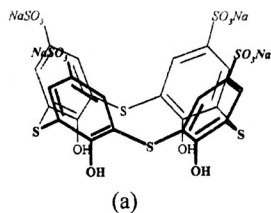


Схема 1. Структура соединений

(a): $[H_4Y]Na_4$, (b): $[H_8X]Na_4$

($R=CH_3$, $R_1=CH_2SO_3Na$),

$[H_8Q]Na_4$ ($R=C_5H_{11}$,

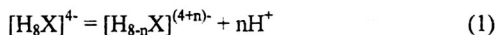
$R_1=CH_2SO_3Na$),

H_8L ($R=CH_3$, $R_1=H$),

H_8Z ($R=CH_3$, $R_1=CH_2(NCH_3)_2$)

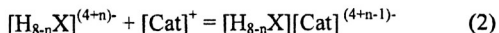
При растворении в нейтральном водном растворе $[H_8X]Na_4$ и $[H_4Y]Na_4$ диссоциируют с образованием соответствующих тетра-анионов. Однако кислотность фенольных гидроксильных групп у данных соединений существенно различается. Для $[H_4Y]Na_4$, как и для его классического аналога- *n*-сульфonatoкаликс[4]арена, наблюдается значительное увеличение константы диссоциации первого фенольного протона, обусловленное суперстабилизацией образующегося пента-аниона за счет эффективной системы внутримолекулярных водородных связей. Так, в соответствии с константой диссоциации первого фенольного протона ($pK_1=2.18$), $[H_8Y]Na_4$ в широкой области pH 3-7 водных растворов существует в виде $[H_3Y]^{5-}$, в то время как диссоциация второго фенольного протона происходит значительно труднее ($pK_2=8.56$). Структура $[H_8X]Na_4$ исключает возможность образования системы внутримолекулярных водородных связей, поэтому разность в величинах pK первого и последующего протонов не столь велика и составляет 0.8-2.4 лог.ед. (величины pK ступенчатой диссоциации первого и последующих фенольных протонов: 8.67 ± 0.09 , 9.49 ± 0.1 , 9.91 ± 0.1 , 11.07 ± 0.2).

Экспериментально наблюдаемое уменьшение констант комплексообразования, показанное для тетра-аниона $[H_8X]^{4-}$ в ряду катионов с варьируемой гидрофобностью NR_4^+ ($R=Me, Et, Bu$ (G1, G2, G3) (Табл.1), хорошо согласуется с тем, что удлинение гидрофобного фрагмента R в данном ряду приводит к уменьшению положительного заряда концевой CH_3 -фрагмента. Наличие восьми фенольных групп на верхнем ободе $[H_8X]Na_4$ является предпосылкой появления на нем дополнительных зарядов в результате ступенчатой диссоциации (1) до окта-аниона ($n=1-4$):



В соответствии с полученными данными кислотность фенольных протонов увеличивается в присутствии всех изученных «гостей», за исключением тетрабутиламмонийного катиона, что позволяет сделать вывод о комплексообразовании образующихся анионов с катионами G1-G4 (G4-N-метилпиридиний) оценить устойчивость образующихся комплексов при различной степени депротонизации $[H_8X]Na_4$ в широком интервале pH.

Константы в таблице 1 ($n=0-4$) соответствуют равновесию (2).



В табл. 2 приведены рассчитанные по методу Бенеши-Хильдебрандта значения сдвига протонов G1, G2, G4 в сильное поле (CIS) в условиях их полной связанности с $[H_8X]^{4+}$ и $[H_4X]^{8+}$. Константы для G3 не приведены, поскольку не наблюдается связывания в изученном интервале концентраций. В ряду аммонийных катионов NMe_4^+ - NEt_4^+ - NBu_4^+ величины CIS падают с увеличением длины алкильных радикалов, свидетельствуя об уменьшении глубины погружения алкильного фрагмента G1-G3 и снижении эффективности CH- π взаимодействий. Последнее согласуется с наблюдаемым уменьшением констант устойчивости (табл.1).

Таблица 1. Величины констант связывания (β_n) $H_{8-n}X^{(4+n)+}$ ($n=0-4$) с G1, G2, G4, полученные методом рН-метрического титрования.

гость	$lg\beta_n$				
	n				
	0	1	2	3	4
G1	2.43±0.05	4.57±0.06	5.44±0.05	5.27±0.20	5.76±0.10
G2	2.11±0.14	4.22±0.15	4.71±0.15	4.89±0.60	4.97±0.13
G4	2.69±0.10	4.40±0.06	5.11±0.09	5.07±0.20	5.03±0.15

Таблица 2. CIS – значения протонов «гостя» G1-G4 при связывании с $[H_8X]^{4+}$ и $[H_4X]^{8+}$

гость	фрагмент	CIS ($[H_8X]^{4+}$)	CIS ($[H_4X]^{8+}$)
G1	CH ₃	-1.28	-1.44
G2	CH ₂	-0.76	-1.14
	CH ₃	-0.90	-1.33
G3	(CH ₂) ₃	-0.04	-0.04
	CH ₃	-0.04	-0.04
G4	CH ₃	-1.28	-2.27
	CH(<i>орто</i>)	-2.18	-2.30
	CH(<i>мета</i>)	-2.57	-1.64
	CH(<i>пара</i>)	-2.82	-1.67

Величины CIS для G4 (табл. 2) свидетельствуют о том, что оба фрагмента: ароматический и N-CH₃, погружаются в полость хозяина. Однако в нейтральной среде величины CIS ароматического фрагмента существенно выше таковых для N-CH₃,

фрагмента, в щелочной среде- наоборот, что свидетельствует о pH-переключаемой структуре комплекса “гость-хозяин”. В щелочных средах наблюдается предпочтительное включение более заряженного N-CH₃ фрагмента за счет появления дополнительных зарядов при переходе от [H₈X]⁴⁺ к [H₄X]⁸⁺ и увеличения доли электростатических

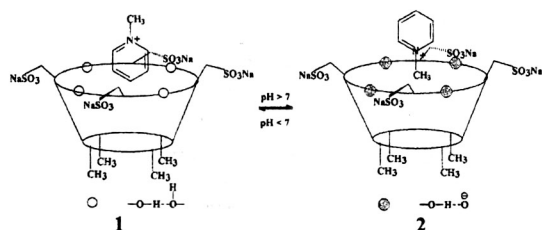


Схема 2.

взаимодействий в общую энергию связывания, в то время как в нейтральных наиболее предпочтительно включение «гостя» G4 ароматическим фрагментом (структура 1, схема 2), что свидетельствует о превалировании СН-π взаимодействий.

Суммируя данные по связыванию катионов G1-G4 рецептором [H₈X]Na₄ в широкой области pH, следует отметить, что в нейтральной среде анион [H₈X]⁴⁺ является менее эффективным рецептором, чем [H₃Y]⁵⁻ и его классический аналог *n*-сульфонатокаликс[4]арен. Так, по данным ¹H ЯМР титрования константа связывания G1 с [H₃Y]⁵⁻ составляет 3.2 лог. ед., что на порядок меньше, чем связывание классическим аналогом (lgβ=4.2), но выше, чем для [H₈X]Na₄ (2.4 лог.ед.). Это естественно отнести за счет конформационной подвижности сульфонатометильных групп на ободке [H₈X]⁴⁺ по сравнению с ободом *n*-сульфонатокаликс[4]арена и его тиа-аналога, у которых жесткая фиксация сульфатных групп на ободе обеспечивает более эффективные полицентровые электростатические взаимодействия. В то же время появление дополнительных зарядов на ободе в результате депротонизации фенольных групп [H₈X]Na₄ приводит к заметному увеличению констант связывания органических катионов.

Выбор объектов для изучения закономерностей внешнесферной ассоциации каликсаренов [H₄Y]Na₄ и [H₈X]Na₄ с металлокомплексами в водных растворах обусловлен несколькими факторами, важнейшими среди которых являются наличие положительного заряда и термодинамическая и/или кинетическая стабильность последних в широком интервале pH. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны координационно-насыщенные кинетически инертные положительно заряженные комплексы Co(III) [Co(His)₂]⁺ (G5), где анион L-гистидин является трехдентатным лигандом, [Co(en)₂C₂O₄]⁺ (G6), а также трис-хелаты [Co(en)₃]³⁺ (G8) и [Co(dipy)₃]³⁺ (G9), а также кинетически инертный [Ru(dipy)₃]²⁺ (G10), интересный своими фотофизическими и фотохимическими свойствами. Помимо рацемических образцов использовались также энантиомеры Λ-[Co(en)₂C₂O₄]Br и Δ-, Λ-[Co(en)₃]I₃.

Таблица 3. Величины логарифмов констант устойчивости $\lg\beta$ внешнесферных ассоциатов между соединениями $[H_4Y]Na_4$, $[H_8X]Na_4$ и комплексами кобальта, полученные по данным разных физико-химических методов.

Гость	$\lg\beta$	
	$[H_4Y]Na_4$	$[H_8X]Na_4$
$[Co(en)_3]^{3+}$ (G8)	>7 (КД)	4.1±0.07 (конд.)
$[Co(dipy)_3]^{3+}$ (G9)	>4.5 (ЯМР ¹ H)	3.7±0.06 (конд.)
$[Co(en)_2C_2O_4]^+$ (G6)	4.0±0.1 (КД)	2.0±0.04 (ЯМР ¹ H)
$[Co(His)_2]^+$ (G5)	>4.5 (ЯМР ¹ H)	2.4±0.05 (ЯМР ¹ H)
$[K18C6]^+$ (G7)	Не получена	2.26±0.04(ЯМР ¹ H)
$[Ru(dipy)_3]^{2+}$ (G10)	4.0±0.1 (ЯМР ¹ H)	Не получена

Для каждого из гостей G5-G9 было проведено ¹H ЯМР-титрование при pH 6 в D₂O. Сдвиг сигналов протонов металлокомплексов в сильное поле с ростом концентрации $[H_8X]Na_4$ и $[H_4Y]Na_4$ указывает на экранирование гостей π-донорной полостью хозяина, что позволяет сделать вывод об образовании внешнесферных комплексов между G5-G9 и анионами каликсаренов.

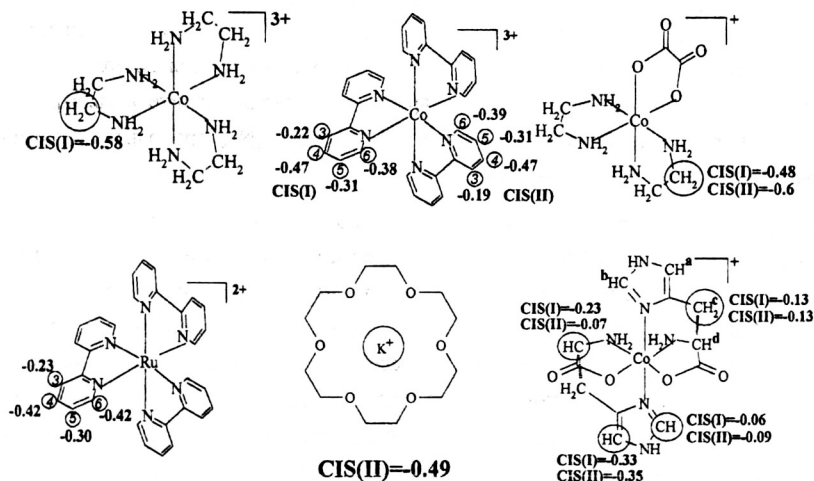


Рис.1 Величины CIS протонов лигандного окружения комплексов G5-G10 при образовании внешнесферных ассоциатов с каликсаренами $[H_4Y]Na_4$ (I) и $[H_8X]Na_4$ (II).

Образующиеся внешнесферные комплексы лабильны, поэтому в спектрах нет отдельных сигналов “гостя” в свободном и связанном состояниях, а лишь усредненный сильнополюсно сдвинутый сигнал. Путем математического анализа данных ЯМР ^1H титрования по методу Бенеши-Хильдебранда найдены величины сдвига в сильное поле сигналов протонов лигандного окружения при образовании внешнесферных ассоциатов (CIS) (рис.1). Для оценки констант устойчивостей внешнесферных ассоциатов использовали методы ЯМР ^1H спектроскопии, кондуктометрии (конд.) и КД-спектроскопии (КД) (таблица 3).

На основании полученных величин CIS, а также размеров и распределения зарядов по атомам комплексов G5-G9 (ab initio расчет по программе RHF/6-31G) были предложены наиболее вероятные модели расположения “гостей” G5-G7 относительно полости каликсаренов. Первый тип– неинклюзивный. Реализуется для комплекса G5. Движущей силой его образования являются полицентровые электростатические взаимодействия между заряженными фрагментами лигандного окружения и зарядами на ободе каликсарена, в то же время наличие двух карбоксилат-анионов в координационной сфере Co(III) препятствует погружению положительно заряженного имидазольного фрагмента в полость анионов $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ вследствие электростатического расталкивания. Второй тип- инклюзивный, в котором, помимо полицентровых электростатических взаимодействий на ободке, реализуются СН- π взаимодействия в результате погружения фрагментов лигандного окружения в гидрофобную полость каликсарена. Инклюзивный тип реализуется для комплексов G6-G9, что подтверждается и данными двумерной ^1H ЯМР спектроскопии. В двумерном спектре внешнесферных ассоциатов комплексов G6 и G9 наблюдаются интенсивные кросс-пики, свидетельствующие о близком контакте протонов гостя и рецепторов (рис.2). PCA данные для кристаллов, выращенных из водных растворов комплексов G9 и G10 в присутствии $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$, подтверждают инклюзивный характер внешнесферной ассоциации (рис. 3).

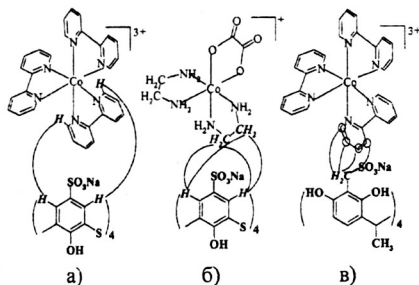


Рис.2 Схема взаимодействия $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ с $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ (а), $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ с $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ (б) и $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ с $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ (в) по данным двумерной ЯМР ^1H спектроскопии (2D NOESY) (пунктирной линией соединены протоны, которые дают кросс пики).

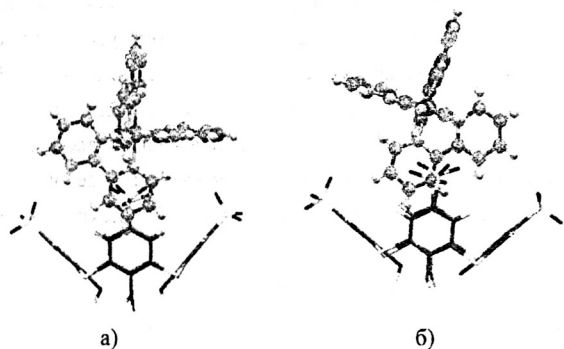


Рис.3 Структура
внешнесферных
ассоциатов $[H_4Y]Na_4$ с
комплексами G9 (а) и
G10 (б) по данным PCA.

Следует также отметить, что для комплексов, лигандное окружение которых включает отрицательно заряженные группы (G6 и G7), не только устойчивость внешнесферного ассоциата, но и его структура зависят от заряда на ободе каликсарена. В соответствии с размером этилендиаминатного (en) фрагмента (5.7 Å) комплекс G6 может образовывать внешнесферные ассоциаты с $[H_8X]^{4+}$ и $[H_4Y]^{4+}$ за счет погружения en в полости последних. Однако глубина погружения en в полость также ограничивается электростатическим расталкиванием между заряженными группами на ободе $[H_8X]^{4+}$ и $[H_4Y]^{4+}$ и оксалатом во внутренней сфере катиона G6, что согласуется с соответствующими величинами CIS (рис. 1).

Таблица 4. Величины $lg\beta_n$ связывания G5-G7 анионами $[H_8X]Na_4$.

$lg\beta_n$	Анион	G5	G6	G7	δ
		$[Co(His)_2]^+$	$[Co(en)_2C_2O_4]^+$	$[K18C6]^+$	
$lg\beta_0$	$[H_8X]^{4+}$	2.4	2.0	2.26	≤ 0.1
$lg\beta_1$	$[H_7X]^{5-}$	3.52	3.55	3.42	≤ 0.1
$lg\beta_2$	$[H_6X]^{6-}$	3.82	4.47	3.76	≤ 0.1
$lg\beta_3$	$[H_5X]^{7-}$	5.14	4.58	*	≤ 0.2
$lg\beta_4$	$[H_4X]^{8-}$	5.92	5.07	3.1	≤ 0.2

*-степень накопления комплекса недостаточна (<15%) для корректного определения константы устойчивости.

Выше уже упоминалось, что депротонизация $[H_8X]^{4+}$ приводит к появлению дополнительных зарядов на ободе рецептора, что приводит к изменению как устойчивости, так и структуры комплекса “гость-хозяин”. Как и для органических катионов наблюдается рост констант связывания комплексов при депротонизации $[H_8X]^{4+}$ до $[H_4X]^{8-}$. Однако это

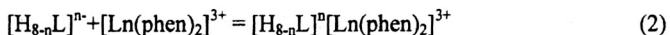
увеличение примерно одинаково для G6 и G5, но существенно меньше для G7 (табл.4), что вероятно связано с электростатическим расталкиванием отрицательных зарядов на ободке хозяина и эфирных кислородов G7.

Для рецептора $[H_4Y]Na_4$ депротонизация фенольных групп приводит к увеличению π -донорности гидрофобной полости, не увеличивая заряда верхнего обода. Однако, одновременно с этим, депротонизация фенольных групп $[H_4Y]Na_4$ приводит и к появлению нового заряженного обода, способного связывать катионы (Схема 1). Поэтому представляло интерес оценить влияние депротонизации фенольных групп $[H_4Y]Na_4$ на эффективность внешнесферной ассоциации с комплексами кобальта и структуру образующихся внешнесферных ассоциатов. Методом 1H ЯМР титрования комплексов G9 и G6 каликсареном $[H_4Y]Na_4$ при pH 2 ($[H_4Y]^{4-}$), 7 ($[H_3Y]^{5-}$) и 10 ($[H_2Y]^{6-}$) показано, что депротонизация первого и второго фенольных протонов не оказывает существенного влияния на константу внешнесферного связывания и на величину CIS «гостей». Таким образом, депротонизация фенольных групп не приводит к перемещению металлокомплексов на нижний обод, поскольку в противном случае это приводило бы к уменьшению наблюдаемой величины сильнополюсного сдвига.

Кинетическая инертность комплексов Co(III) и Ru(II) является предпосылкой внешнесферного характера их взаимодействия с каликсаренами. В случае лабильных комплексов, помимо комплексной формы, в растворе существуют также центральный ион и лиганды, причем их соотношение определяется термодинамической устойчивостью исходного комплекса. В то же время известно, что производные каликсаренов, в том числе и сульфонатные, способны связывать как ионы металлов, так и органические субстраты-лиганды. Поэтому для лабильных комплексов взаимодействие с каликсареном может привести как к внешнесферной ассоциации, так и к разрушению исходного комплекса в результате связывания его компонентов: центрального иона и лиганда. В качестве лабильных комплексов нами использовались бис-дипиридные, бис-фенантролиновые и терпиридиновые комплексы ионов лантанидов, а также комплексы Zn(II) и Cu(II). В качестве макроциклических анионов были выбраны депротонированные формы каликс[4]резорцинарена H_3L и диметиламинометилированного каликс[4]резорцинарена H_2Z (Схема 1), а также $[H_4Y]Na_4$. Изучение комплексообразования бис-фенантролиновых комплексов лантанидов с каликс[4]резорцинаренами H_3L и H_2Z (Схема 1) проводилось в водно-органических растворах (изопропанол, метанол, ДМСО) вследствие недостаточной растворимости указанных макроциклов в воде. H_3L как в нейтральной, так и в депротонированной формах, проявляет очень слабое сродство к ионам металлов, поскольку его фенолятный обод не обеспечивает эффективной полицентровой координации ионов металлов. В частности, подщелачивание водно-изопропанольного и водно-метанольного растворов H_3L и солей лантанидов приводит к гидролизу последних.

Анализ химических сдвигов 1,10-фенантролина в присутствии эквимольных количеств H_8L при pH 10-11 в растворах $DMCO-d^6-D_2O$ и CD_3OD-D_2O (~1 об.% D_2O) не выявил сколько-нибудь заметного взаимодействия между депротонированными формами H_8L и 1,10-фенантролином. Таким образом, H_8L и его депротонированные формы проявляют низкое сродство к лиганду и иону лантанида. Подщелачивание эквимольной смеси H_8L и $[La(phen)_2]^{3+}([Pr(phen)_2]^{3+})$ в водно-изопропанольном растворе (79 об.% изопропанола) приводит к выпадению осадка, состав которого по данным элементного анализа согласуется с предположением о внешнесферной ассоциации $[La(phen)_2]^{3+}([Pr(phen)_2]^{3+})$ с $[H_5L]^{3-}$ в стехиометрическом соотношении 1:1. При растворении $La(phen)_2H_5L$ в $DMCO-d^6$ экспериментально наблюдаемые химические сдвиги ароматических протонов 1,10-фенантролина на 0.15-0.39 м.д. сдвинуты в сильное поле по сравнению с $[La(phen)_2]Cl_3$ в том же растворителе.

По данным pH-метрического титрования в водно-изопропанольной среде H_8L диссоциирует до тетрааниона с величинами $pK_1=8.94$, $pK_2=10.21$, $pK_3=10.9$, $pK_4=12.1$. Количественный анализ данных pH-метрического титрования H_8L и бинарной системы H_8L - $[Ln(phen)_2]^{3+}$ свидетельствует об увеличении буферной емкости в области pH 4.5.0-8.0 при переходе к эквимольной смеси H_8L и $[Ln(phen)_2]^{3+}$. Причинами этого могут быть как рост кислотности фенольных протонов H_8L вследствие стабилизации образующихся анионов за счет ассоциации с $[Ln(phen)_2]^{3+}$, так и гидролиз ионов лантанидов. Однако, увеличение буферной емкости наблюдается уже при $pH>4.5$, в то время как гидролиз наблюдается при $pH>7$. Согласно pH-метрическим данным внешнесферная ассоциация $[H_{8-n}L]^{n-}$ с $[Ln(phen)_2]^{3+}$ протекает по равновесию (2), при этом доминирующими являются внешнесферные ассоциаты состава $[Ln(phen)_2(H_2O)_n]^{3+}[H_nL]^-$ и $[Ln(phen)_2(H_2O)_n]^{3+} \cdot [H_5L]^{3-}$.



Выбор бис-фенантролинатных и фенантролиратно-аминокислотных комплексов меди: $[Cu(phen)_2(H_2O)](ClO_4)_2$ (G11), $[Cu(phen)(Phal)(H_2O)]ClO_4$, где Phal- фенилаланинат (G12) и $[Cu(phen)(Tyr)(H_2O)]ClO_4$, где Tyr- тирозинат (G13), обусловлен, прежде всего, возможностью следить за состоянием первой координационной сферы центрального иона с помощью метода ЭПР спектроскопии, а также их более высокой, чем для лантанидов, устойчивостью в растворах, которая возрастает в следующем ряду $G11 < G12 < G13$. По данным ЭПР спектроскопии переход из нейтральных в щелочные среды не приводит к изменению первой координационной сферы комплексов G12 и G13. Добавление в раствор эквимольных (1:1 и 1:2) количеств H_8L также не приводит к изменению соответствующих ЭПР спектров, что указывает на отсутствие перелигандирования комплексов G12 и G13. Принимая во внимание эти данные, экспериментально наблюдаемое увеличение кислотности фенольных групп H_8L в присутствии эквимольных

количеств G12 и G123 свидетельствует о внешнесферном характере взаимодействия комплексов G12 (G13) с анионами $[H_{8-n}L]^{n-}$. ЭПР спектр водно-диметилформамидного раствора комплекса G11 претерпевает заметные изменения с ростом pH от 7 до 11, что вероятно является следствием его перехода в гидроксо-форму $[Cu(phen)_2(OH)]$. В то же время, по данным ЭПР спектров в присутствии анионов $[H_{8-n}L]^{n-}$ не наблюдается перелигандирования комплекса G11 или его гидроксо-формы. Следует также отметить, что хотя появление алкиламинометильной группы в орто-положении к гидроксильной существенно увеличивает сродство макроцикла H_8Z к ионам меди по сравнению с H_8L , данные ЭПР спектроскопии подтверждают внешнесферный характер связывания комплексов G11- G13 с $[H_{8-n}Z]^{n-}$.

Рассмотренные данные указывают на то, что внешнесферная ассоциация заряженных комплексов меди и лантанидов с анионами H_8L и H_8Z является более термодинамически благоприятным процессом, чем внутрисферная координация соответствующих ионов меди и лантанидов и инклюзивное связывание лигандов по типу «гость-хозяин». Константы внешнесферной ассоциации для анионов H_8Z изменяются в пределах ошибки при варьировании структуры аминотетильного фрагмента в ряду III-V (Схема 4, $R=CH_3$).

В отличие от своего незамещенного аналога, резорцинарен H_8Z в кислых средах в результате ступенчатого протонирования алкиламинометильных групп становится рецептором на анионные комплексы. Как следует из данных pH-метрического титрования, наблюдается последовательное уменьшение логарифмов ступенчатых констант протонирования H_8Z от 7.6 (протонирование по первой ступени), 5.9- по второй, 4.16- по третьей и 2.64 лог. ед. по четвертой ступеням, что обычно для полиаминов. Таким образом, в достаточно кислых средах, таких как 1М раствор HCl макроцикл H_8Z протонирован по

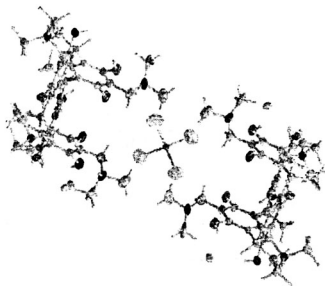


Рис.4 Структура внешнесферного ассоциата состава $2(C_{44}H_{64}O_8N_4)^{4+} (ZnCl_4)^{2-} 6Cl^- 4H_2O$ по данным PCA.

всем четырем алкиламино-группам. Хлориды цинка и кадмия в растворе 1М HCl находится в равновесии с тетрахлоридным отрицательно заряженным комплексом:



Однако тетрахлоридные комплексы цинка и кадмия не являются доминирующей комплексной формой в данных условиях. При добавлении эквимольных количеств H_8Z происходит выпадение кристаллического осадка состава $2(C_{44}H_{64}O_8N_4)^{4+} (ZnCl_4)^{2-} 6Cl^- 4H_2O$, который был проанализирован методом PCA. По данным PCA тетрапротонированная форма $H_8Z(H^+)_4$ находится

в 1,3-дипланарной конформации с диэдральными углами между противоположащими

ароматическими кольцами 31.2(2)° и 171.3(4)° (рис.4). При этом две диметиламмонийные группы связаны с двумя хлор-анионами комплексного аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Таким образом, внешнесферная ассоциация с $\text{H}_8\text{Z}(\text{H}^+)_4$ является причиной стабилизации неустойчивой формы $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и сдвига равновесия (3) вправо. Кристаллы соединения $(\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{N}_4)^{4+}(\text{CdCl}_4)^{2-} 6\text{Cl}^- 4\text{H}_2\text{O}$, выращенные в 1М растворе HCl , H_8Z и CdCl_2 изоструктурны аналогичным кристаллам $2(\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{N}_4)^{4+}(\text{ZnCl}_4)^{2-} 6\text{Cl}^- 4\text{H}_2\text{O}$.

Существенным отличием *n*-сульфонатогиакаликс[4]арена ($[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$) от производных каликс[4]резорцинаренов является его способность к связыванию ионов лантанидов: в кислых средах (рН 2) за счет координации сульфонатными группами верхнего обода (равновесие (4)), а в щелочных средах- фенолятными группами нижнего обода в соответствии с равновесиями (5-7). Следует отметить, что константы равновесий (5-7) мало зависят от порядкового номера иона лантанида (Табл. 5). Однако и лиганды (2,2'-дипиридин и 1,10-фенантролин) связываются с $[\text{H}_4\text{Y}]^{4-}$ более эффективно, чем с анионами каликс[4]резорцинарена и его производными. Это является предпосылкой разрушения бис-дииминных комплексов лантанидов и, в свою очередь, образования целого ряда комплексных форм. Принимая во внимание политопность $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$, помимо двойных ион лантанида- $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ и лиганд- $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$, возможно образование целого ряда тройных комплексов.

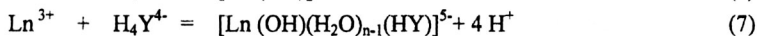
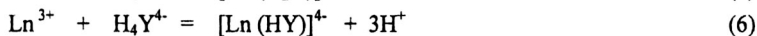
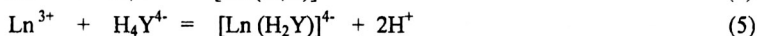


Таблица 5. Значения $\lg K$, где К-константы равновесий (5-7) для ионов La, Gd, Yb и Tb(III).

$\lg K$	La^{3+}	Gd^{3+}	Yb^{3+}	Tb^{3+}
$\lg K_5$	-3.5 ± 0.3	-3.9 ± 0.2	-3.6 ± 0.1	-3.54 ± 0.07
$\lg K_6$	-9.6 ± 0.2	-8.8 ± 0.1	-9.1 ± 0.1	-8.83 ± 0.09
$\lg K_7$	-16.5 ± 0.3	-17.0 ± 0.2	-17.0 ± 0.4	-17.02 ± 0.2

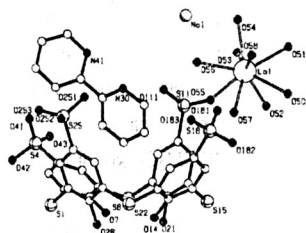


Рис.5 Геометрия тройного комплекса $\text{La-dipy-}[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ в кристалле, атомы водорода не показаны.

В слабокислых средах при рН 4 из водного раствора $[\text{La}(\text{dipy})_2]^{3+} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ выпадает кристаллический осадок, структура которого по данным PCA (рис.5) свидетельствует об образовании тройного комплекса, в котором ион лантанида связан сульфонатными группами $[\text{H}_4\text{Y}]^{4-}$, а лиганд включен в полость каликсарена. Образование комплекса включения было зафиксировано и в растворе

$\text{La}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_3$ и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (1:1) в D_2O в интервале pH 5.4-7.7 по данным ЯМР ^1H спектроскопии (сильнопольный сдвиг на 0.22-0.49 м.д.) сигналов протонов dipy. Высокие скорости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации акваионов и комплексов $\text{Gd}(\text{III})$, а также чувствительность скорости релаксации к любым изменениям в первой координационной сфере иона $\text{Gd}(\text{III})$ позволяют использовать метод ЯМ релаксации для слежения за процессами перелигандирования в системе $\text{GdL}_n - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ ($\text{L} = 2,2'$ -дипиридин, 1,10-фенантролин и 2,2':6',2''-терпиридин (terpy)). Естественно предположить, что включение лиганда в полость $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ должно привести к разрушению соответствующего комплекса. Это разрушение не столь заметно по магнитно-релаксационным данным для $[\text{Gd}(\text{dipy})_2]^{3+}$, мольная скорость спин-спиновой релаксации (R_2), которого близка к R_2 акваиона $\text{Gd}(\text{III})$, зато очевидно для комплексов $[\text{Gd}(\text{terpy})]^{3+}$ и $\text{Gd}(\text{phen})_2^{3+}$ (рис.6), величины R_2 которых существенно ниже, чем для акваиона.

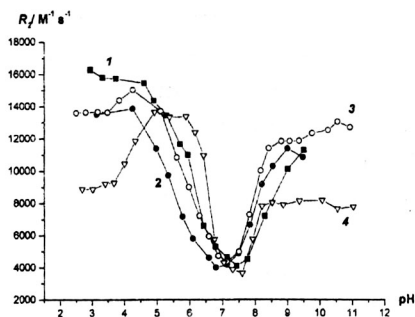


Рис. 6. Зависимость мольной скорости спин-спиновой релаксации R_2 в водных растворах $\text{Gd}^{3+} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (1), $[\text{Gd}(\text{dipy})_2]^{3+} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (2), $[\text{Gd}(\text{phen})_2]^{3+} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (3), $[\text{Gd}(\text{terpy})]^{3+} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (4) от pH, $C_{\text{Gd}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, $C_{[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Из рис. 6 видно, что в тройных системах для всех исходных комплексов R_2 при pH 7-8 близка к таковой в двойной системе (4000 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Как следует из полученных ранее данных, в этой области

pH накапливаются частицы $[\text{Gd}(\text{HX})]^{4+}$ с таким значением R_2 .

Таким образом, независимо от состава исходного соединения (Gd^{3+} , $[\text{Gd}(\text{dipy})_2]^{3+}$ или $[\text{Gd}(\text{terpy})]^{3+}$), тройной комплекс, образующийся в области pH 7-8, имеет в своем составе фрагмент $[\text{Gd}(\text{HY})]^{4+}$. Полученные данные позволяют однозначно установить разрушение исходных комплексов $[\text{Ln}(\text{L})_n]^{3+}$ как в слабокислых средах при pH 4-5 в результате инклюзивного связывания лиганда

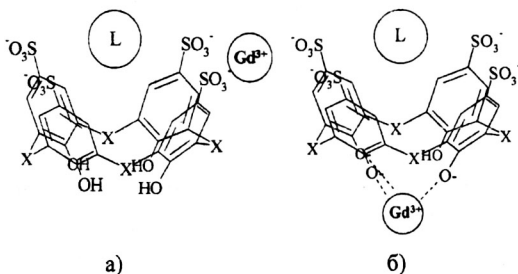


Схема 3. Схематическое изображение структуры тройных комплексов $\text{Gd}(\text{III}) - \text{L} - [\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$, образующихся при pH 4-5 (а) и pH 5-8 (б).

(Схема 3, а) и связывания иона лантанида сульфонатными группами, так и при pH 5-8 вследствие внутрисферного связывания иона лантанида нижним фенолятным ободом $[H_4Y]Na_4$. Учитывая вышесказанное, разумно предположить, что при pH 5-8, наряду с двойными комплексами $[Ln(HY)]^{4+}$, образуются тройные комплексы типа (Схема 3, б). Данное предположение хорошо согласуется с постоянством сильнополюсного сдвига протонов дипиридина в области pH 5.4-7.7 и данными спектрофотометрии.

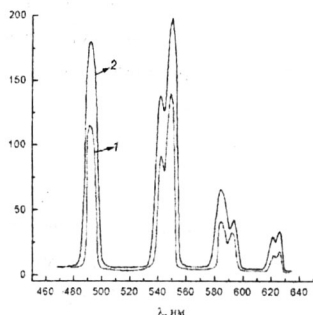


Рис. 7. Спектры люминесценции $Tb(NO_3)_3 \cdot [H_4Y]Na_4$ (1) и $Tb(NO_3)_3 \cdot 2dipy \cdot [H_4Y]Na_4$ (2): $\lambda_{\text{возб}} = 300\text{nm}$, $pH=9.5$, $l=1.0\text{ см}$, $C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $C_{[H_4Y]Na_4} = 5 \cdot 10^{-6}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Подобные комплексы имеют особое значение в плане модификации люминесцентных свойств f -центра. Учитывая люминесцентные свойства комплексов $[Tb(HY)]^{4+}$, представляет интерес сопоставить спектры люминесценции комплексных форм, полученных смешением соли $Tb(III)$ и дипиридинового комплекса $Tb(III)$ с $[H_4Y]Na_4$ при pH 9.5. Экспериментально наблюдаемое (рис. 7) увеличение $4f$ -люминесцентного сигнала в случае дипиридинного комплекса вероятно обусловлено хромоформными свойствами связанного по верхнему ободку 2,2'-дипиридина, действующего как дополнительная «фото-антенна» для люминесцирующего иона лантанида.

При изучении закономерностей внешнесферной ассоциации металлокомплексов и каликсаренов различной структуры для повышения растворимости как производных

каликс[4]резорциаренов, так и образующихся внешнесферных ассоциатов, возникала необходимость использования водно-ДМСО и водно-изопропанольных растворов. Однако литературные данные свидетельствуют о возможности образования инклюзивных сольваток комплексов производных каликс[4]резорциаренов с молекулами ДМСО и изопропанола. Более того, при стоянии насыщенного раствора H_8L в смешанном растворителе вода-ДМСО (0.46 м.д.) образуются кристаллы нескольких типов Ia, Ib и Ic, характеризующихся различным соотношением молекул H_8L , ДМСО и H_2O , а также различной конформацией H_8L . Наиболее устойчивый тип кристаллов Ia содержит молекулы H_8L в 1,3-



Рис. 8. Схема взаимного расположения молекулы ДМСО в полости H_8L по данным РСА соединения Ic. Атомы водорода не показаны.

дипланарной конформации, в кристаллах типа Ib молекулы H_8L находятся в конформации “лодка” и только в кристаллах типа Iv молекулы H_8L находятся в конформации “конус”. Взаимодействие молекул ДМСО с π -системой ароматических фрагментов каликс[4]резорцинарена наблюдается только в кристаллах, выращенных из разбавленных водно-ДМСО растворов (Ib и Iv), в то время как кристаллы (Ia), в которых наблюдаются эффективные межмолекулярные Н-связи и стэкинг взаимодействия между молекулами H_8L и отсутствует инклюзивное связывание H_8L с ДМСО, вырастают из концентрированных водно-ДМСО растворов.

На основании рН-метрических данных рассчитаны константы диссоциации H_8L и комплексообразования анионов $[H_{8-n}L]^{n-}$ с положительно заряженными катионами G1, G4, G5 и G7 в водно-органических растворах переменного состава, органическая компонента которых образует (изопропанол и ДМСО) и не образует (метанол) инклюзивные сольватоконплексы с H_8L . Причём устойчивость сольватоконплексов с ДМСО выше ($\beta=12.4 \text{ M}^{-1}$), чем с 2-пропанолом ($\beta=4.4 \text{ M}^{-1}$). Показано, что при 0.13 м.д. ДМСО конкурентное образование сольватоконплексов с ДМСО приводит к существенному (почти на порядок) повышению констант диссоциации H_8L ($pK_1= 8.99$, $pK_2=10.38$, $pK_3=10.62$ и $pK_4=11.95$) по сравнению с аналогичными константами в водно-спиртовых растворах с таким же содержанием органической компоненты. Неожиданно низкие величины констант связывания «гостей» ($\lg \beta_n < 1.4$) анионами $[H_{8-n}L]^{n-}$ в водно-ДМСО растворах при 0.13 м.д. ДМСО по сравнению с аналогичными величинами при 0.13 м.д. 2-пропанола и метанола (величины $\lg \beta_n$ лежат в пределах 4-7 лог. ед.) также согласуются с конкурентным образованием сольватоконплексов инклюзивного типа. Однако, константы диссоциации уменьшаются и константы связывания «гостей» существенно возрастают с ростом содержания ДМСО до 0.46 м.д. и становятся сопоставимы с таковыми в водно-спиртовых растворах. Можно предположить, что при большем содержании органической компоненты доминирующим фактором является низкая протондонорность водно-ДМСО сред, что приводит к менее эффективной сольватации анионов $[H_{8-n}L]^{n-}$ и повышению их способности к связыванию катионов.

Глава 3. Внешнесферная ассоциация с сульфонатными каликсаренами как способ модификации физико-химических свойств металлокомплексов.

Таким образом, приведенные во второй главе данные позволяют оценить основные закономерности внешнесферной ассоциации производных каликсаренов с заряженными комплексами металлов различной структуры, термодинамической и кинетической устойчивости. Основными целями третьей главы является изучение модификации растворимости, спектральных и редокс свойств металлокомплексов при образовании внешнесферных ассоциатов. Принимая во внимание внешнесферную ассоциацию

резорцинаренов H_8Z и H_8L с заряженными комплексами меди и кобальта в нейтральных и слабо-щелочных водно-изопропанольных растворах, естественно предположить, что аналогичное связывание может реализоваться и на границе раздела фаз хлороформ/вода, приводя как к экстракции комплексного катиона из воды в хлороформ, так и к его транспорту через хлороформную мембрану, содержащую каликс[4]резорцинарен. Для изучения экстракционных и транспортных свойств были выбраны липофильные производные каликс[4]резорцинаренов I-VI (Схема 4).

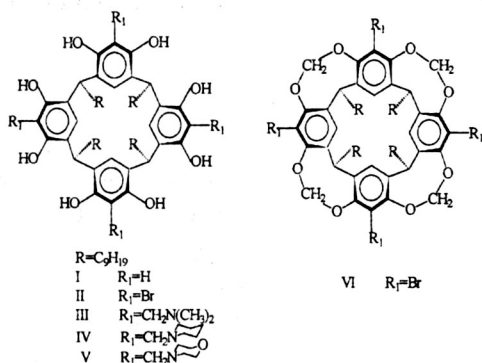


Схема 4

связывание комплексных катионов каликс[4]резорцинареном достаточно эффективно, чтобы быть движущей силой экстракции металлокомплекса в хлороформную мембрану, содержащую соединение I.

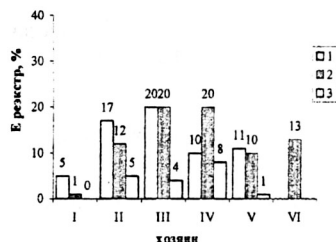
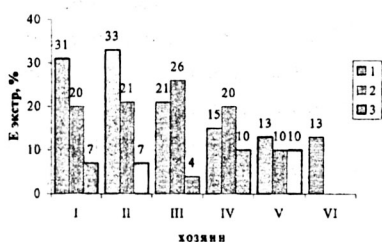


Рис.9. $E_{экстр}$ (а) и $E_{резектр}$ (б) металлокомплексов G11(1), G12 (2) и G13 (3) через $CHCl_3$ мембрану, содержащую соединения I-VI, в водную принимающую фазу, концентрация G11- G13 в водной фазе 0.00855 моль/л, соединений I-VI в хлороформной мембране- 0.002 моль/л.

Однако резэкстракция комплекса в водную принимающую фазу не эффективна (рис.9). Следует отметить интересную закономерность: экстракция комплекса $[Cu(Phen)(PhAla)(H_2O)]ClO_4$ (G12) заметно эффективнее, чем его изоструктурного аналога

[Cu(Phen)(Tyr)(H₂O)]ClO₄ (G13). Вероятно наблюдаемое различие обусловлено различной конформацией ароматического фрагмента, который в комплексе G12 направлен от хелатного кольца, в то время как для тирозинатного аналога G13 по данным РСА и ЯМР спектральным данным в растворах реализуется стэкинг- взаимодействие между оксифенольным фрагментом и фенантролиновым хелатным циклом (Схема 5).

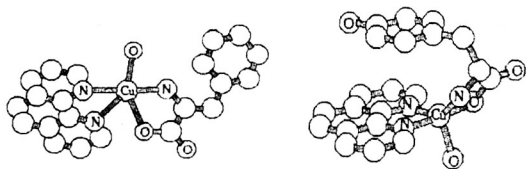
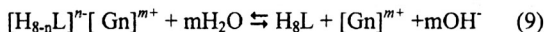
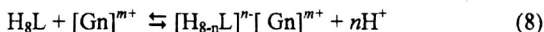


Схема 5. Схематическое изображение комплексов G12 и G13.

Следовательно, меньшее сродство тирозинатного комплекса G13 к “пустой” и содержащей H₈L хлороформной мембране по сравнению с комплексом G12 можно отнести за счет его меньшей гидрофобности, обусловленной стэкинг-взаимодействием между

гидрофобными фрагментами комплекса. После взаимодействия водных растворов комплексов G11-G13 с хлороформной мембраной, содержащей H₈L (I), наблюдается понижение значений pH отдающей фазы от ~7 до ~5. Полученные результаты свидетельствуют о реализации на границе раздела отдающая фаза/хлороформная мембрана равновесия (8). В таком случае процесс резэкстракции можно описать равновесием (9).



Депротонизация резорцинарена в процессе экстракции препятствует эффективной резэкстракции металлокомплексов в принимающую фазу, поскольку равновесие (9) практически полностью сдвинуто влево.

Для выяснения роли структуры «хозяина» на процессы межфазного переноса через хлороформную мембрану сопоставим экстракционные и транспортные свойства ряда соединений II-VI по отношению к комплексам переходных металлов G5, G9, G11-G14 (рис.9). Анализируя полученные данные, можно заметить, что введение брома в орто-положение по отношению к гидроксильным группам практически не сказывается на экстракционной способности хлороформной мембраны, содержащей переносчик II, но приводит к увеличению степени транспорта металлокомплексов по сравнению с H₈L (I). При переходе от соединения II к кавитанду VI снижается степень экстракции (теперь она равна степени резэкстракции), однако степень резэкстракции практически не меняется. Степень транспорта через мембрану, содержащую кавитанд VI, в водную принимающую фазу выше, чем через «пустую» хлороформную мембрану и мембрану, содержащую H₈L. Близкие по величине степени резэкстракции для соединения II, содержащего свободные

резорцинольные группы, и кавитанда VI, в котором они связаны метиленовым мостиком, свидетельствуют о том, что транспортный процесс в обоих случаях протекает по ионно-парному механизму. Соответственно, транспортируемой частицей является не катионный комплекс, а ионная пара. Следовательно, на границе раздела отдающая фаза/хлороформ и хлороформ/принимаящая фаза реализуются равновесия (10) и (11):



Итак, замещенные резорцинарены II и VI экстрагируют металлокомплексы $[\text{Cu}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PhAla})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ в форме ионных ассоциатов без депротонирования молекулы «хозяина», что существенно увеличивает эффективность резэкстракции в принимающую фазу. Данный механизм транспорта реализуется полностью для кавитанда VI, в котором гидроксильные группы отсутствуют, и частично для каликс[4]резорцинаренов II-V. Таким образом, в отличие от незамещенного резорцинарена, бром- и алкиламинометилированные производные являются нейтральными ионофорами, что делает их менее эффективными экстрагентами, чем незамещенный резорцинарен, но более эффективными переносчиками медных комплексов.

Оптические свойства комплексов переходных металлов чрезвычайно чувствительны к любым изменениям во внутренней координационной сфере центрального иона. Однако, включение комплексов $\text{Co}(\text{III})$ в полость водорастворимых каликсаренов не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям в области $d-d$ переходов. Это согласуется с конформационной подвижностью полости каликсарена, которая гибко подстраивается под «гостя» при образовании комплекса включения. В то же время известно, что конформационный сдвиг хелатных циклов является причиной изменения спектрополяризметрических свойств энантио-чистых трис-этилендиаминатов кобальта при образовании внешнесферных ассоциатов с полианионами. Поэтому представляет интерес оценить изменение спектрополяризметрических свойств хиральных изомеров Δ и Λ комплексов G8 и G6 при их ассоциации с $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ и обсудить возможные причины наблюдаемых изменений. Спектрополяризметрические свойства $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ в водном растворе отражают конформационное состояние их хелатных циклов, поскольку интенсивности ($\Delta\epsilon$) полос основной (E , 490 нм) и дополнительной (A_2 , 435 нм) компонент $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ $d-d$ переходов в КД спектре $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ определяется суперпозицией двух крайних конформаций «*lel*» и «*ob*». Известно, что внешнесферная координация G8 с циклическими и ациклическими полианионами реализуется за счет электростатического притяжения, а также межмолекулярных водородных связей, что приводит к конформационному сдвигу этилендиаминатного хелатного цикла в сторону *lel* конформации, при которой NH протоны наиболее доступны для образования межмолекулярных водородных связей. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению $\Delta\epsilon$ основной и увеличению $\Delta\epsilon$ дополнительной

компонент $^1A_{1g}-^1T_{1g}$ $d-d$ переходов. Поэтому противоположный эффект (рис.10), а именно, увеличение вращательной силы основной и уменьшение аналогичной величины дополнительной компонент, свидетельствует о $lel \rightarrow ob$ инверсии хелатного цикла. Основным отличием рецепторов $[H_4Y]Na_4$ и $[H_8X]Na_4$ от циклических и ациклических поли-анионов является наличие гидрофобной полости. Таким образом, $lel \rightarrow ob$ инверсия этилендиаминатного хелатного цикла является следствием того, что основной движущей силой взаимодействия углеводородных фрагментов с гидрофобной полостью циклофанов является $CH-\pi$ взаимодействие, а $CH-$ протоны наиболее доступны для реализации $CH-\pi$

взаимодействия с полостью рецепторов в конформации ob .

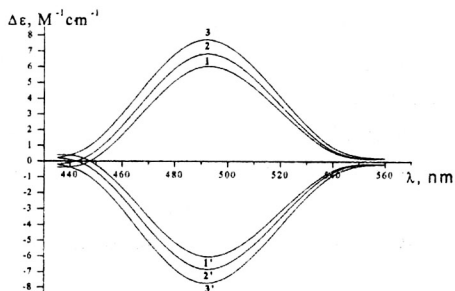


Рис. 10. КД-спектры а) Λ - $[Co(en)_3]^{3+}$ (1) и Δ - $[Co(en)_3]^{3+}$ (1') ($C=6 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) и смеси с $[H_4Y]Na_4$ в соотношениях 1:1 ($C=6 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) (2), (2') и 1:2 (3) ($C=1.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$), (3').

В спектрах трис-дипиридилов $Co(III)$ и $Ru(II)$ полосы, соответствующие $d-d$ переходам, экранируются интенсивными полосами переноса заряда лиганд-металл для $Co(III)$ и металл-лиганд для $Ru(II)$. В свою очередь, длина волны и интенсивность полос переноса заряда претерпевают изменения при внешнесферной ассоциации с бензо-краун-эфирами и молекулами ДНК вследствие межмолекулярных стэкинг взаимодействий. Однако характеристики полос переноса заряда комплексов G9 и G10 не претерпевают изменений при образовании внешнесферных ассоциатов с $[H_4Y]Na_4$ в растворе, что согласуется с РСА данными для внешнесферных ассоциатов комплексов G9 и G10 (рис.4).

Оптические свойства G10 не ограничиваются спектрами электронного поглощения, поскольку эффективная интерконверсия синглетного возбужденного состояния, образующегося в результате переноса электрона металл-лиганд, в триплетное с достаточно длинным временем жизни является причиной излучательного перехода. Известно, что в растворах вероятность излучательного перехода падает за счет близости вращательных и колебательных уровней молекул воды и кислорода к излучательному уровню $[Ru(dipy)_3]^{2+}$, поэтому сигнал в эмиссионном спектре $[Ru(dipy)_3]^{2+}$ становится более интенсивным при переходе в анаэробные условия, а также при погружении $[Ru(dipy)_3]^{2+}$ в макроциклические полости циклодекстрина и n -сульфонатокаликс[8]арена. В то время как взаимодействие с n -сульфонатокаликс[4]ареном (литературные данные) и его тиа-аналогом (наши данные) приводит к заметному (~15%) тушению эмиссии $[Ru(dipy)_3]^{2+}$. Таким образом, для n -

сульфонатокаликс[4]арена и его тиа-аналога возможная сенсibilизация люминесценции $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, обусловленная вытеснением молекул воды и кислорода из внешнесферного окружения $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, перекрывается другим процессом «стекания» энергии с излучательного уровня, механизм которого пока не ясен.

Близость энергий излучающего триплетного уровня $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ и возбужденных d -подуровней центрального иона является еще одной причиной безизлучательной дезактивации триплетного уровня за счет переноса электрона на d -подуровни (термическая интерконверсия). Фотоиндуцированное дехелатирование может быть выявлено при наблюдении за спектральными изменениями, вызванными облучением, в спектрах электронного поглощения $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ при 452 нм, что соответствует полосе переноса заряда металл-лиганд. Фотохимические данные, приведенные на рис.11, свидетельствуют о том, что внешнесферная ассоциация с $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$ способствует фотоиндуцированному дехелатированию $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$. Принимая во внимание лабильность $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ в возбужденном состоянии, можно предположить, что, как это было показано выше для лабильных комплексов лантанидов, родство n -сульфонатокаликс[4]арена и его тиа-аналога к координационно ненасыщенному $[\text{Ru}(\text{dipy})_2]^{2+}$ и dipy приводит к сдвигу равновесия дехелатирования (12) вправо.

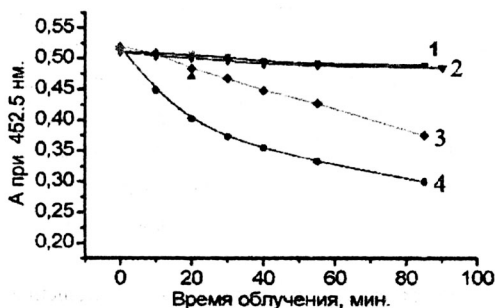
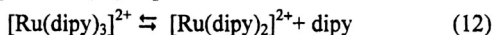


Рис. 11. Интенсивность полосы переноса заряда металл-лиганд $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ ($5.0 \cdot 10^{-5}$ М) при 452 нм относительно времени облучения при pH 6.0 (1), в присутствии n -сульфонатокаликс[8]арена (2), n -сульфонатокаликс[4]арена (3) и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (4), где концентрация каликсаренов $6.25 \cdot 10^{-5}$ М при pH 6.0.

Изменение внешнесферного окружения ионов переходных металлов приводит к модификации их редокс-активности, что следует из изменения кинетики редокс процессов при переносе металлокомплексов из водных в мицеллярные среды, внешнесферной ассоциации с циклодекстринами, ДНК и противоionsами различной природы. В соответствии с теорией Маркуса-Хаша изменение редокс-активности может быть следствием изменения ряда факторов, важнейшими из которых являются окислительно-восстановительный потенциал и энергия реорганизации, включающая в себя как реорганизацию хелатных циклов во внутренней координационной сфере, так и реорганизацию молекул растворителя или противоionsов во внешней сфере комплекса.

Поэтому для оценки возможной модификации редокс-активности металлокомплекса при его внешнесферной ассоциации с каликсареном необходимо выявить влияние каликсарена на потенциал восстановления Co(III)/Co(II) и кинетику редокс процессов металлокомплекса. Оценка влияния $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ на восстановление комплексов Co(III) проводилась методом циклической вольтамперометрии на примере обратимо восстанавливающегося $[\text{Co(dipy)}_3]^{3+}$.

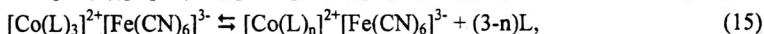
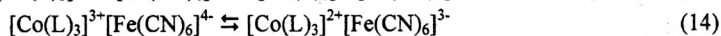
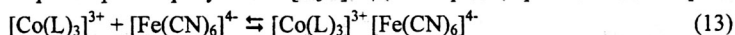
Таблица 6. Величины E_{pc} и I восстановления Co(III)/Co(II) и Co(II)/Co(I) комплекса G9 в водно-диметилсульфоксидном растворе (50 об.% ДМСО) и в присутствии каликсаренов $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ и $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$.

Комплекс	E_{pc} (Co(III)/Co(II)), V	E_{pc} (Co(II)/Co(I)), V	I , μA
G9	0.09	-1.08	8.8
G9 + $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ (1:6)*	0.09	-1.12	6.5
G9+ $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (1:3)	0.02	-1.13	4.5

*1:6 концентрационное соотношение G9: $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$.

Принимая во внимание доминирование вклада электростатических взаимодействий в энергию Гиббса внешнесферной ассоциации, вполне ожидаемым является небольшой, но детектируемый катодный сдвиг потенциала пары Co(III)/Co(II) комплекса G9 в присутствии $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (концентрационное соотношение 1:3) образовании внешнесферного ассоциата, в то время как присутствие даже шестикратного избытка $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ практически не влияет на соответствующий потенциал в водно-ДМСО растворах (Табл.6). Большая величина катодного сдвига в присутствии $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ согласуется с отмеченной выше большей константой внешнесферной ассоциации. В присутствии обоих макроциклов наблюдается также уменьшение интенсивности тока пика восстановления Co(III) до Co(II) (табл.6), что указывает на уменьшение скорости диффузии G9 вследствие его внешнесферной ассоциации с каликсаренами $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ и $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$. При переходе в водный раствор по-прежнему фиксируется сдвиг потенциала восстановления Co(III)/Co(II) комплекса G9 (0.04 В) в катодную область при внешнесферной ассоциации с $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (0.0 В). Аналогичные данные для $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ не могут быть получены в водных растворах вследствие низкой растворимости внешнесферного ассоциата.

Для оценки влияния внешнесферной ассоциации с каликсаренами на редокс активность комплексов Co(III) (G5- $[\text{Co(His)}_2]^+$, G6- $[\text{Co(en)}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$, G8- $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ и G9- $[\text{Co(dipy)}_3]^{3+}$) была изучена кинетика редокс реакций с гексацианноферратом ($[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$) в водных растворах в присутствии $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$. Данная редокс реакция идет в три стадии (13-15):



Первая (13) является обратимой и быстрой, вторая- (14)- медленная, скорость определяющая, третья (15)- быстрая и необратимая. Как уже отмечалось выше, разность потенциалов взаимодействующих частиц- окислителя и восстановителя- в значительной степени определяет скорость процесса. Все изучаемые реакции являются термодинамически неблагоприятными ($\Delta G_0 > 0$), что является причиной медленного протекания редокс процесса. Наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) в этом случае определяется соотношением (17).

$$k_{obs} = (k_{et}Q[Fe(CN)_6^{4-}]/(1+Q[Fe(CN)_6^{4-}])), \quad (17)$$

где k_{et} - и Q - константа внешнесферного электронного переноса металл-металл и константа образования ионной пары Co(III)-Fe(II), соответственно. Значения k_{et} и Q были вычислены на основе зависимостей k_{obs} от концентрации $[Fe(CN)_6]^{4-}$, полученных в условиях псевдопервого порядка при pH 5.8-6.1 для комплексов G5, G6, G8, G9 (табл. 7). Значения Q и k_{et} в изученном ряду комплексов согласуются с литературными данными. Для оценки влияния $[H_3Y]^{5-}$ (именно в этой форме каликсарен $[H_4Y]Na_4$ находится при pH 6) параметры Q и k_{et} были получены математической обработкой кинетических данных в трехкомпонентных системах Co(III)- $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - $[H_4Y]Na_4$ при варьируемых концентрациях $[H_4Y]Na_4$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Табл.7).

Таблица 7. Константы образования ионных пар Fe(II)- Co(III) (Q) и константы электронного переноса Fe(II)- Co(III) (k_{et}) в бинарных $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - Co(III) и тройных $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - Co(III)- $[H_4Y]Na_4$ системах.

№	Complex	$C([H_4Y]Na_4)$, M	Q , M ⁻¹	k_{et} , s ⁻¹
1	$[Co(en)_3]^{3+}$ (G8)	0	211±5	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
2	$[Co(en)_3]^{3+}$ (G8)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	133±21	$(6.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$
3	$[Co(en)_2ox]^+$ (G6)	0	58±07	$(6.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
4	$[Co(en)_2ox]^+$ (G6)	$2.0 \cdot 10^{-3}$	8±03	$(3.7 \pm 1.3) \cdot 10^{-4}$
5	$[Co(dipy)_3]^{3+}$ (G9)	0	194±08	$(19.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
6	$[Co(dipy)_3]^{3+}$ (G9)	$2.5 \cdot 10^{-4}$	141±10	$(20.8 \pm 1.1) \cdot 10^{-5}$
7	$[Co(His)_2]^+$ (G5)	0	86±06	$(12.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
8	$[Co(His)_2]^+$ (G5)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	76±10	$(12.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$

Из сопоставления величин Q и k_{et} внешнесферного переноса электрона от $[Fe(CN)_6]^{4-}$ к «свободному» комплексу Co(III) (№ 1,3,5,7, табл.7) с аналогичным процессом для комплекса Co(III), связанного во внешнесферный ассоциат с $[H_3Y]^{5-}$ (№ 2,4,6,8, табл.7), следует, что внешнесферная ассоциация с $[H_3Y]^{5-}$ приводит к уменьшению константы образования ионной пары $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - Co(III). Погружение компактного G8 в полость $[H_4Y]^{4-}$ существенно затрудняет взаимодействие с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Схема 6, а). Уменьшение Q

наиболее заметно для $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$, для которого погружение этилендиаминатного цикла в полость приводит к тому, что отрицательно заряженный оксалат, направленный от полости, препятствует образованию ионной пары с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Схема 6, b).

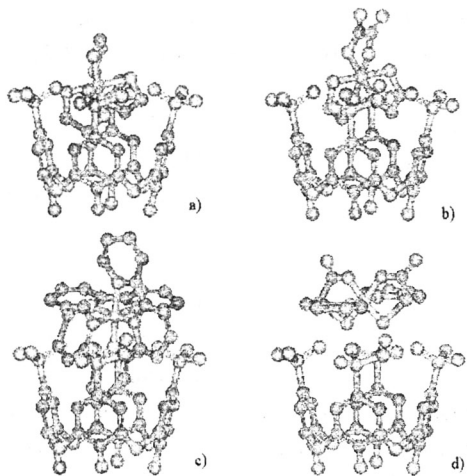


Схема 6. Схематическое изображение внешних сферических ассоциатов $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$ с G8 (a), G6 (b), G9 (c), G5 (d).

внутрисферной и внешнесферной реорганизации комплексов G8 и G6 при внешнесферной ассоциации с $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$, в то время как для комплексов с жесткими хелатными циклами (G5 и G9) изменение вклада реорганизации незначительно.

Однако, уменьшение Q невелико для объемного G9 (Схема 6, c), и незначительно для комплекса G5, образующего с $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$ внешнесферный ассоциат неинклюзивного типа (Схема 6, d). Значения k_{et} в тройных системах близки или даже превышают аналогичные значения в двойных системах. Интересно отметить, что увеличение константы скорости наблюдается только для тех комплексов ($[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$), для которых включение в полость *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена сопровождается изменением конформации хелатного цикла. Можно предположить, что это обусловлено изменением вклада

Глава 4. Внешнесферные ассоциаты металлокомплексов с сульфонатными каликсаренами как основа для разработки переключаемых супрамолекулярных систем.

Таким образом, полученные кинетические данные позволяют выявить влияние полости каликсарена, в частности индуцированных полостью СН-π взаимодействий, на редокс активность трис- и бис- этилендиаминатных комплексов $\text{Co}(\text{III})$. Еще одним важным выводом из полученных данных является то, что индуцируемая внешнесферной ассоциацией с $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$ модификация редокс активности комплексов $\text{Co}(\text{III})$ зависит от структуры внешнесферного ассоциата. В связи с этим представляет интерес получить внешнесферный ассоциат, структура и, соответственно, редокс активность которого можно переключать за счет изменения pH. Выше в главе 2 отмечалось, что инклюзивная способность $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ практически не зависит от pH, поэтому основой для pH-переключаемой внешнесферной ассоциации выбрано протонирование-депротонирование

фрагмента лигандного окружения металлокомплекса. Моно-хлор-аденинато-бис-этилендиаминатный комплекс Co(III) (G15) подходит для поставленной цели, поскольку имеет аденинатный фрагмент, который заряжен отрицательно в слабо-щелочных средах. В нейтральных и кислых средах основные атомы азота аденинатного фрагмента протонируются в две ступени (N(7) и N(1)) с константами протонирования $pK_1=6.03$ и $pK_2=2.53$, соответственно (Схема 7, литературные данные).

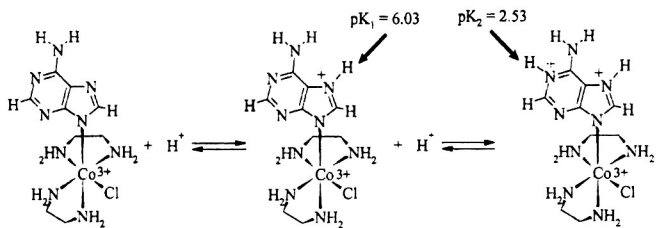


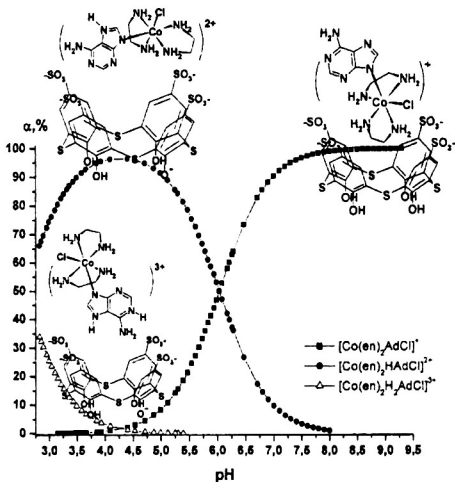
Схема 7. Ступенчатое протонирование G15.

[H_4Y] Na_4 ($lg\beta = 3.6 \pm 0.2$). При образовании ассоциата протоны C(8)H и C(2)H претерпевают незначительный сильнополюсный сдвиг (0.08 и 0.05 м.д.), в то время как метиленовые протоны претерпевают гораздо более выраженный (0.21 м.д.) сдвиг в сильное поле. Однако, несмотря на это, наблюдается ядерный эффект Оверхаузера между ароматическими протонами TCAS и C(8)H и C(2)H протонами аденинатного фрагмента G15.

Рисунок 12. Распределение форм различной степени протонирования G15 и изменение ориентации данного комплекса Co(III) относительно полости [H_4Y] Na_4 в зависимости от pH.

Таким образом, при pH 9.18 образуется внешнесферный ассоциат неинклюзивного типа. При pH 4.8, где комплекс G15 существует в монопротонированной форме, устойчивость внешнесферного ассоциата выше ($lg\beta = 4.3 \pm 0.2$), увеличивается также сильно-полюсный сдвиг (C(8)H-0.08, C(2)H-0.49 и CH_2 -0.79 м.д.). На основании этого можно предположить, что протонирование комплекса кобальта приводит к его повороту

По данным 1H ЯМР титрования при pH=9.15 были рассчитаны величины CIS протонов G15 и константа его внешнесферной ассоциации с



относительно полости каликсарена и включению аденинатового фрагмента в полость (Рис. 12).

Принимая во внимание приведенные выше данные, можно ожидать, что влияние внешнесферного макроциклического лиганда на редокс активность G15 будет различным в области pH образования внешнесферного ассоциата неинклюзивного и инклюзивного типов. Математическим анализом кинетических данных найдено, что параметры $k_{et} = (2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $Q = 90 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ практически не изменяются при переходе от двойной к тройной системам при pH 8.5. Отсутствие какого-либо значимого изменения скорости редокс-процесса при добавлении в систему $[\text{H}_2\text{Y}]^{6-}$ при pH 8.5 согласуется с неинклюзивным типом внешнесферного ассоциата в данной области pH.

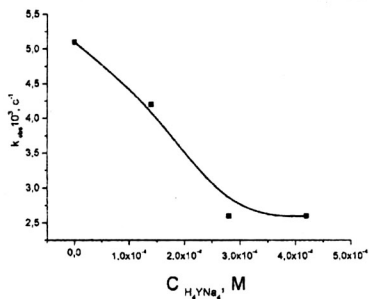


Рис.13. Зависимость k_{obs} в системе Co(III)-Fe(II) от концентрации $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ при pH=4,6, $C_{\text{Co}}=5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Fe}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

комплексов. Предпосылкой образования *d-f* гетероядерных комплексов являются эффективная ($\lg \beta \sim 4-7$) внешнесферная ассоциация комплексов Co(III) и Ru(II) (X на Схеме 7) с $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ в широкой области pH 2-10 и pH-зависимая внутрисферная координация металлов (M на схеме 7) фенолятными группами нижнего обода.

Смешивание эквимольных количеств комплексов G9(G8), $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ и нитрата (хлорида) Gd(III) в водном растворе ($\sim 2 \text{ mM}$) при pH 6-7 приводит к выпадению осадков, состав которых свидетельствует о стехиометрии 1:1:1. Однако в условиях большего разбавления ($0.1-1 \text{ mM}$) гетероядерные комплексы фиксируются и в растворах по данным спектрофотометрии, ЯМР ^1H спектроскопии и ЯМ релаксации. При анализе зависимостей мольных скоростей спин-спиновой релаксации (R_2) от pH в тройных

При pH 4.6 наблюдается существенное понижение наблюдаемой константы скорости при переходе от двойной к тройной системе и с ростом концентрации $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (рис.13). Таким образом, приведенные данные демонстрируют возможность pH-зависимого включения в полость $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ комплекса Co(III) и pH-зависимой модификации его редокс активности.

Способность $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ связывать как ионы, так и комплексы переходных металлов, позволяет рассматривать его как платформу для образования гетероядерных

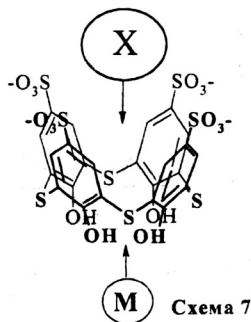


Схема 7

G9(G8,G10)- [H₄Y]Na₄- Gd(III) системах выявлен сдвиг кривых R_2 от pH в кислую область по сравнению с двойными Gd(III)- [H₄Y]Na₄, свидетельствующий о более благоприятной координации иона Gd(III) при образовании гетероядерных комплексов (рис. 14). Неинклюзивно связывающийся G5 не оказывает в пределах ошибки влияния на зависимость R_2 от pH (рис. 14).

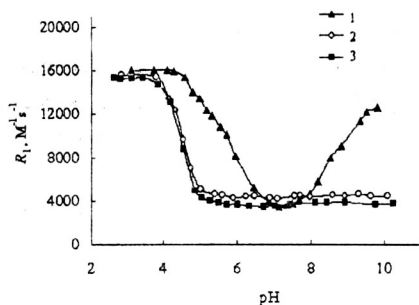


Рис.14. Зависимость мольной скорости спин-решеточной релаксации (R_1) от pH в водных растворах Gd(III)- [H₄Y]Na₄ и Gd(III)- [H₄Y]Na₄- G5 (1), Gd(III)- [H₄Y]Na₄- G8 (2), Gd(III)- [H₄Y]Na₄- G9 ($C_{Gd}=0.2$ mM, $C_{[H_4Y]Na_4}=0.3$ mM, $C_{Co}=0.3$ mM).

Более благоприятную координацию ионов лантанидов фенолятными группами нижнего обода при включении «гостя» по верхнему ободу можно объяснить изменением предорганизации фенольных фрагментов в результате «подстраивания» конформационно подвижных фенольных фрагментов «хозяина» под структуру «гостя».

Принимая во внимание люминесцентные свойства комплекса [TbHY]⁴⁻, представляет интерес оценить влияние инклюзивно связанного металлокомплекса на люминесцентные свойства иона тербия. Следует также упомянуть возможность модификации люминесцентных свойств трис-дипиридила Ru(II) за счет электронного и/или энергетического обмена между люминесцирующим центром ([Ru(dipy)₃]²⁺) и ионом

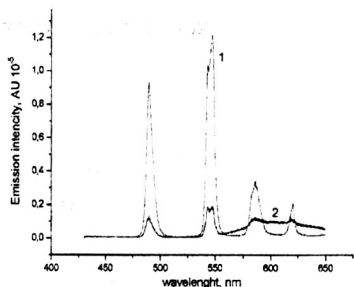


Рис. 15. Спектр люминесценции комплексов [TbHY]⁴⁻ (1) и G9- [TbHY]⁴⁻ (2) ($C_{Tb}=C_{Co}=C_{[H_4Y]Na_4}=5 \cdot 10^{-7}$ M, pH=7).

металла, связанным по нижнему фенолятному ободку каликсареновой платформы. Поэтому в рамках представленной работы проведено сопоставление фотофизических свойств двойных G10-[H₃Y]⁵⁻ и [TbHY]⁴⁻ комплексов с аналогичными характеристиками тройных G10-[TbHY]⁴⁻ ([FeHY]⁴⁻) и G9-[TbHY]⁴⁻. Рис. 15 иллюстрирует тушение люминесценции тербиевого центра при образовании гетероядерного комплекса G10-[TbHY]⁴⁻.

Предпосылкой данного механизма тушения является сближение люминесцирующего иона и иона «тушителя». Таким образом, $[\text{HY}]^{7-}$ является оптимальной платформой, связывающей и тушитель, и люминесцирующий центр.

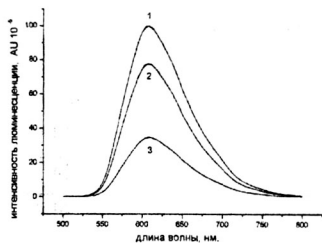


Рис. 16. Спектр люминесценции систем G10, G10- $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4\text{-Tb(III)}$ (1), G10- $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ (2) и G10- $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4\text{-Fe(III)}$ (3) (pH 5), концентрационное соотношение 1:1:1, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Выше уже отмечалось частичное тушение люминесценции $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ при образовании внешнесферного ассоциата с $[\text{H}_3\text{Y}]^{5-}$, в то время как в условиях образования гетероядерного комплекса $\text{G10-}[\text{FeHY}]^{4-}$ наблюдается существенное тушение люминесценции $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ (рис.16).

Таким образом, связывание двух металлоцентров (один из которых люминесцирующий) на матрице $[\text{H}_4\text{Y}]\text{Na}_4$ является предпосылкой модификации люминесцентных свойств вследствие электронного или энергетического обмена между металлоцентрами.

Глава 5. Самоагрегация каликсаренов и образование смешанных агрегатов каликсарен-ПАВ как метод получения наноразмерных рецепторов.

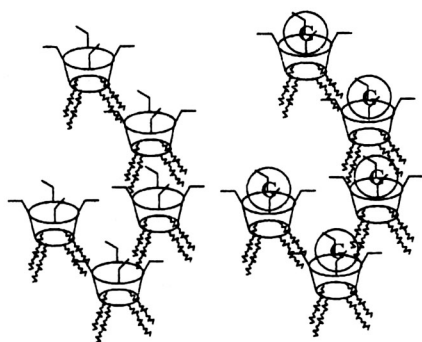
Учитывая рецепторные свойства молекул каликсаренов, естественно предположить, что образование смешанных или само-агрегатов каликсаренов в растворах можно рассматривать как подход к получению нано-размерных рецепторов и сенсоров. В этой связи особенно важной является корреляция между рецепторными свойствами агрегата и его структурой на супрамолекулярном уровне. Для решения поставленной задачи были выбраны два изоструктурных водорастворимых макроцикла, один из которых $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$ по данным кондуктометрии и ^1H ЯМР спектроскопии не образует агрегатов в водных растворах вплоть до концентрации 10 мМ, второй- $[\text{H}_8\text{Q}]\text{Na}_4$ агрегирует, что следует как из уширения сигналов в ^1H ЯМР спектрах, так и из наличия точек перелома на концентрационной зависимости удельной электропроводности.

Использование методик диффузионного и двумерного ЯМР (2D NOESY) позволило подтвердить отсутствие агрегации в водных растворах $[\text{H}_8\text{X}]\text{Na}_4$, количественно оценить степень агрегации анионов $[\text{H}_8\text{Q}]^{4-}$ при варьировании концентрации $[\text{H}_8\text{Q}]\text{Na}_4$ (табл.8), а также обнаружить необычный тип агрегации «голова к хвосту» (Схема.8).

Как следует из данных табл. 8, при концентрации $[\text{H}_8\text{Q}]\text{Na}_4$ 10 мМ в водном растворе образуются агрегаты, состоящие из двадцати молекул.

Таблица 8. Коэффициенты самодиффузии (D_s), гидродинамический радиус (R_H) и числа агрегации (N_{ag}) каликсаренов ($[H_8Q]Na_4$ и $[H_8X]Na_4$) (4.5 мМ) в водных растворах до и после добавления эквимольных количеств органических катионов G1, G4 и натрия, а также ионов Gd(III) (0.4 мМ). Степень связывания P_{bD} катионов G1 и G4 (4.5 мМ) в присутствии эквимольных количеств резорцинаренов $[H_8Q]Na_4$ и $[H_8X]Na_4$.

Система	D_s хозяина ($\times 10^{-10}$ м ² /с)	D_s гостя ($\times 10^{-10}$ м ² /с)	R_H , (Å)	N_{ag}	P_{bD} (%)	D_s HDO ($\times 10^{-10}$ м ² /с)
$[H_8X]Na_4$	3.59		7.74	1		23.6
$[H_8Q]Na_4$	1.98		19.8	13		24.4
$[H_8Q]Na_4 + Gd$	1.98		19.8	13		24.4
$[H_8Q]Na_4 + Na$	1.98		19.8	13		24.3
G1		11.7	2.37			24.2
G4		12.4	2.2			24.3
$[H_8X]Na_4 + G1$	3.59	9.64	7.74	1	20	23.6
$[H_8X]Na_4 + G4$	3.58	8.19	7.77	1	47	24.2
$[H_8Q]Na_4 + G1$	1.03	1.95	27.0	32	91	23.4
$[H_8Q]Na_4 + G4$	1.14	2.11	24.4	24	91	23.4



G - органический катион

Схема 8. Схематическое изображение супрамолекулярной упаковки анионов $[H_8Q]^{4-}$ и капсулирования органических катионов в агрегатах, образующихся в водных растворах $[H_8Q]Na_4$ по данным двумерного ЯМР (2D NOESY).

Поскольку мономерные блоки обсуждаемых агрегатов представляют собой в водном растворе тетра-анионы $[H_8Q]^{4-}$, образующийся агрегат несет избыточный заряд, который, в свою очередь, ограничивает степень агрегации. Наличие соответствующих кросс-пиков в 2D NOESY 1H ЯМР спектрах свидетельствуют о том, что протоны сульфатометильных групп $[H_8Q]^{4-}$ находятся в непосредственной близости от метиленовых протонов пентильных радикалов соседних молекул, что указывает на реализацию достаточно редко встречающегося типа супрамолекулярной упаковки «голова-хвосту» (Схема 8). Приведенные в табл.8 данные позволяют сопоставить связывание катионов G1 и G4 мономерным $[H_8X]^{4-}$ и агрегированным $[H_8Q]^{4-}$ рецепторами. Степень связывания G1 и G4 увеличивается при переходе от мономерного к агрегированному

рецептору, причем связанные агрегатами катионы попадают в капсулы, образованные ободами и пентильными фрагментами соседних молекул. Анализ коэффициентов диффузии и кросс-пиков в системах «гость-хозяин» позволил выявить укрупнение агрегатов в результате связывания катионов G1 и G4. Следует отметить, что связывание катионов G1 приводит к более значительному укрупнению, чем связывание таких же количеств G4, в то же время аналогичное количество ионов натрия не оказывает влияния на степень агрегации. Можно предположить, что данное явление обусловлено лучшим соответствием размеров катионов G1 и капсул, образованных за счет супрамолекулярной упаковки анионов в образующихся агрегатах.

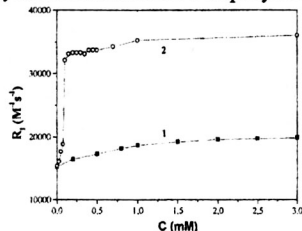


Рис. 17. Зависимость мольной скорости спин-решеточной релаксации (R_1) от концентрации (C) H_8XNa_4 (кривая 1), H_8QNa_4 (кривая 2) в растворах H_8XNa_4 (H_8QNa_4)- Gd^{3+} , $C_{Gd(NO_3)_3} = 0.1$ mM, pH 2.

Наличие сульфатометильных групп является предпосылкой связывания ионов металлов как мономерными анионами $[H_8X]^{4-}$, так и более эффективного связывания агрегатами $[H_8Q]^{4-}$. Это, в свою очередь, является предпосылкой детектирования процессов агрегации с помощью акваионов $Gd(III)$, поскольку магнитно-релаксационные характеристики данных ионов определяются корреляционным временем их трансляционного движения. В частности, связывание акваионов $Gd(III)$ мономерными $[H_8X]^{4-}$ приводит к незначительному изменению их магнитно-релаксационных характеристик, в то время как при связывании агрегатами $[H_8Q]^{4-}$ происходит существенное увеличение мольной скорости спин-спиновой релаксации (рис. 17).

Интересно, что индуцируемое связыванием катионов G1 укрупнение агрегатов приводит к значительному увеличению R_1 ионов $Gd(III)$, в то время как связывание G4-нет. Это позволяет распознавать как катионы G1, так и ионы холина и карнитина, содержащие триметиламмониевую группу, по магнитно-релаксационным данным с использованием в качестве зонда иона $Gd(III)$.

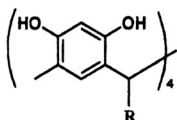


схема 9

- C1: R = CH₃
- C3: R = C₃H₇
- C5: R = C₅H₁₁
- C7: R = C₇H₁₅
- C9: R = C₉H₁₉
- C11: R = C₁₁H₂₃

Мицеллярные растворы ПАВ различной природы известны своей способностью к солубилизации различных амфифильных соединений и существенным увеличением их водорастворимости. Производные незамещенного каликс[4]резорцинарена H_8L с различной длиной гидрофобных радикалов и их

депротонированные формы малорастворимы (для метильного и этильного гидрофобных радикалов) или практически нерастворимы в воде. Поэтому нами были изучены

закономерности образования водорастворимых нано-размерных агрегатов на основе неионных ПАВ Triton X-100 (TX100), Triton X-405 (TX405), Brij-35 и анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН) и производных H_8L с варьируемой от метила до ундецила длиной гидрофобных радикалов на нижнем ободе макроцикла. Наиболее существенной закономерностью указанной соллюбилизации является то, что соллюбилизационная емкость мицеллярных агрегатов НПАВ по отношению к производным каликс[4]резорцинаренов зависит, главным образом, от длины оксиэтильных цепей ПАВ и значительно меньше от длины гидрофобных фрагментов производных каликс[4]резорцинаренов и гидрофобного слоя мицеллы ПАВ.

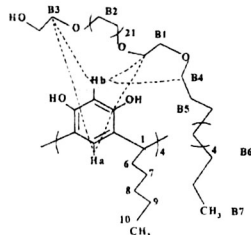


Рис.18. Схема взаимодействия протонов H_8L и Brij-35 в D_2O по данным двумерной ЯМР 1H спектроскопии (2D NOESY) (пунктирной линией соединены протоны, которые дают кросс пики).

Это позволяет предположить, что местом локализации молекул H_8L в мицеллярном агрегате является полярный слой, составленный из оксиэтильных цепей НПАВ. Оценка локализации молекул H_8L внутри мицеллярного агрегата была проведена на примере смешанных агрегатов $H_8L(C5)$ -Brij-35 методом ЯМР 1H спектроскопии. Данные 2D NOESY ЯМР спектроскопии, а именно наличие кросс-пиков, свидетельствующих о пространственной близости ароматических протонов H_b и H_a соллюбилизированного H_8L и протонами оксиэтильных цепей Brij-35, подтверждает взаимодействие между ними (Рис.18). Наблюдаются также заметно более слабые кросс-пики, свидетельствующие о пространственной близости ароматических протонов H_a и H_b и протонов гидрофобных фрагментов Brij-35.

Мицеллярные растворы ДСН также хорошо известны своей высокой соллюбилизирующей способностью по отношению к целому ряду органических соединений, в том числе и каликсаренов. При соллюбилизации органического аниона гидрофильная его часть локализуется в полярном слое, состоящем из сульфатных групп ДСН, в то время как гидрофобный фрагмент направлен в неполярное ядро мицеллы. Соллюбилизирующая способность мицелл ДСН по отношению к H_8L существенно отличается от соллюбилизирующей способности НПАВ. В частности, в отличие от НПАВ, соллюбилизирующая способность ДСН не зависит от длины гидрофобного радикала в ряду C1, C3, C5. Более гидрофобные производные C6, C7, C9, C11 не удается растворить в мицеллярных растворах ДСН в области использованных концентраций ДСН (0.01-0.1 М). Таким образом, гидрофильный обод рецептора H_8L в мицеллах НПАВ расположен в

полярном слое, в то время как в мицеллах анионных ПАВ – на поверхности мицеллярных агрегатов.

В соответствии с данными рН-метрии добавление четырех эквивалентов щелочи приводит к депротонизации каликс[4]резорцинарена H_8L до соответствующего тетрааниона $[H_4L]^{4-}$ в растворах НПАВ (Brij-35, TX100, TX-405) и ДСН. Константы диссоциации каликс[4]резорцинарена в мицеллярных растворах НПАВ и ДСН близки к таковым, полученным в водно-изопропанольных растворах и к соответствующим константам в растворе ДСН. Кислотность фенольных протонов возрастает в присутствии катионов G1 и холина, что позволяет на основе рН-метрических данных определить константы связывания «гость-хозяин» анионов $[H_{8-n}L]^{n-}$ с катионами G1 и холина. Наблюдается рост соответствующих констант связывания с увеличением степени депротонизации фенольных групп аналогично тому, как это наблюдается в водно-органических растворах, однако не обнаруживается заметной зависимости от гидрофобности каликс[4]резорцинарена и концентрации и природы ПАВ. Следовательно, рецепторные свойства анионов $[H_{8-n}L]^{n-}$ в составе мицеллярных агрегатов НПАВ и ДСН близки, несмотря на их различное строение. Однако существенным отличием смешанных агрегатов ДСН- $[H_{8-n}L]^{n-}$ от агрегатов НПАВ- $[H_{8-n}L]^{n-}$ является то, что связывание «гость-хозяин» реализуется в слое Штерна, а не в глубине мицеллярного агрегата. Поскольку температура псевдофазного разделения или температура помутнения ($T_{\text{пом}}$) мицеллярных растворов ДСН зависит от природы и концентрации противоионов в слое Штерна, то представляло интерес изучить зависимость $T_{\text{пом}}$ мицеллярных растворов ДСН- $[H_4L]^{4-}$ от концентрации тетраметиламмония и холина. Полученные данные (рис.19) свидетельствуют о существенном возрастании $T_{\text{пом}}$ в области концентраций G1, в котором происходит его связывание $[H_4L]^{4-}$ ($\lg\beta=5.0$) в составе мицеллярного агрегата. Более плавный подъем в случае холина обусловлен меньшей константой связывания с $[H_4L]^{4-}$ ($\lg\beta=3.4$). Дальнейшее увеличение концентраций G1 и холина практически не влияет на температуру помутнения.

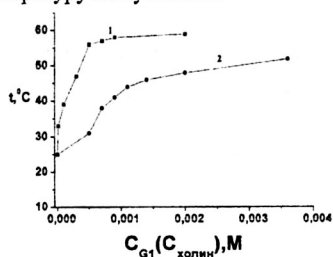


Рис.19. Зависимость $T_{\text{пом}}$ от концентрации G1 и холина в системах $[H_4L]^{4-}$ -G1-ДСН- G3 (1) и $[H_4L]^{4-}$ -холин- ДСН- G3 (2), $C_{G3}=1\cdot 10^{-2}$ М, $C_{[H_4L]^{4-}}=5\cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДСН}}=3.4\cdot 10^{-2}$ М.

Таким образом, наличие анионов $[H_4L]^{4-}$ в составе мицеллярных агрегатов, создающих центры связывания органических катионов, а также отрицательный заряд обсуждаемых мицеллярных агрегатов является предпосылкой существенных структурных перестроек в

слое Штерна, которое, в свою очередь, приводит к изменению важной характеристики мицеллярных растворов- температуры помутнения.

Солюбилизирующая способность мицелл и способность мицеллярных растворов к псевдофазовому температурно-индуцированному разделению, стали основой для разработки экологически безопасного (не требуется органических растворителей) метода мицеллярной экстракции или экстракции в точке помутнения (ЭТП). Важным преимуществом ЭТП является возможность концентрировать экстрагируемые комплексы за счет того, что объем мицеллярной псевдофазы в 50 раз меньше объема водной. В свою очередь экстрагируемые комплексы могут образовываться как в водной фазе при комплексообразовании ионов металлов с водорастворимыми лигандами, так и в мицеллярной, если лиганд солюбилизирован в мицелле НПAB. По литературным данным каликсарен $[H_4Y]Na_4$, как и его классический аналог (SCA[4]), а также *n*-сульфатокаликс[6,8]арены (SCA[6] и SCA[8]) образуют комплексы с ионами лантанидов в кислой среде за счет комплексообразующей способности сульфатных групп. В то же время вследствие своей гидрофильности они обладают сравнительно низким сродством к мицеллярной псевдофазе НПAB, что согласуется с незначительным изменением констант диссоциации соответствующих каликсаренов при переходе от водных к мицеллярным растворам, и следовательно могут рассматриваться как водорастворимые лиганды. Однако мицеллярная экстракция ионов La(III) и Gd(III) в виде их комплексов с SCA[4] практически столь же неэффективна как и для соответствующих акваионов (рис.20).

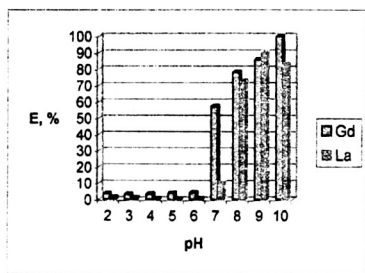


Рис.20. Зависимость степени экстракции ионов Gd и La (0.17 мМ) в виде их комплексов с SCA[4] (1 мМ) от pH.

Аналогичная зависимость в отсутствие хелатирующего агента практически совпадает с данными рис. 20.

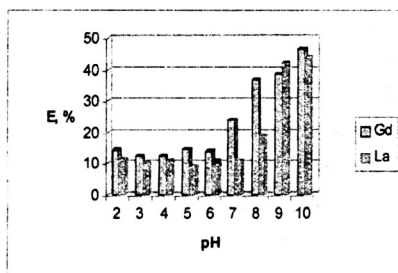


Рис.21. Зависимость степени экстракции ионов Gd и La (0.17 мМ) SCA[6] (1 мМ) от pH.

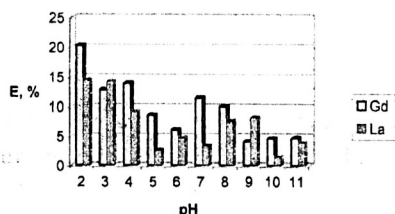


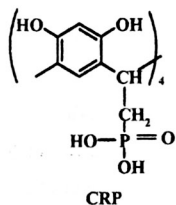
Рис.22. Зависимость степени экстракции ионов Gd и La (0.17 mM) SCA[8] (1 mM) от pH.

комплексами 1:1 комплексов состава 2:1 (металл: лиганд).

При переходе из нейтральных в слабо-щелочные среды (pH>7) наибольшая степень экстракции наблюдается для SCA[4], что обусловлено образованием гидроксо-комплексов и их последующей экстракцией в мицеллярную псевдофазу, поскольку SCA[4] практически не связывает ионы лантанидов в данных концентрационных условиях.

Каликсарены SCA[6] и SCA[8] по данным pH-метрии в слабо-щелочных и щелочных средах образуют с ионами Gd(III) более прочные комплексы, чем SCA[4], но степень мицеллярной экстракции ионов Gd(III) падает. Это естественно, если учесть высокий отрицательный заряд лигандов и, соответственно, образуемых ими комплексов за счет депротонизации фенольных групп в щелочных средах.

Производные фосфоновых кислот получили широкое применение в качестве экстрагентов и комплексонов ионов лантанидов. По данным pH-метрии каликс[4]резорцинарен фосфоновая кислота (CRP) также эффективно связывает ионы La(III), Gd(III) и Yb(III) в водных и мицеллярных (0.0134M TX100) растворах. В отличие от рассмотренных выше каликсаренов SCA[4,6,8], константы диссоциации CRP уменьшаются примерно в 4 раза при переходе из водной в мицеллярный раствор TX100, что свидетельствует о ее частичной солбоилизации в мицеллы TX100.



Анализируя данные мицеллярной экстракции ионов La(III), Gd(III) и Yb(III) из водной в мицеллярную псевдофазу в виде их комплексов с CRP, следует прежде всего отметить большую экстракционную эффективность данного каликсарена, что приводит к эффективной мицеллярной экстракции при значительно меньших (0.4 mM), чем в случае SCA[4,6,8] (1 mM) концентрациях в области pH 2-6 (рис.23). В области pH 4-6 степень экстракции выходит на максимальное значение и остается постоянной в данном интервале pH. Дальнейшая

Принимая во внимание увеличение заряда лиганда, а значит и образующегося комплекса, несколько неожиданным на первый взгляд выглядит увеличение степени экстракции в мицеллярную псевдофазу в области pH 2-6 комплексов La(III) и Gd(III) в ряду SCA[4]<SCA[6]<SCA[8] (рис.20-22). Возможно это обусловлено высокой дентатностью данных лигандов и частичным накоплением наряду с

депротонизация при $\text{pH} > 6$ приводит к заметному понижению степени мицеллярной экстракции как и для каликсарена SCA[8].

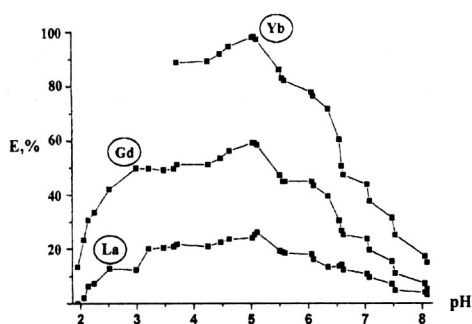


Рис. 23. Степень экстракции ионов La(III), Gd(III) и Yb(III) (0.17 мМ) фосфонатным каликс[4]резорцинареном (0.4 мМ) в зависимости от pH.

Таким образом, изученные водорастворимые каликсарены образуют с ионами лантанидов комплексы, в которых степень депротонизации лиганда зависит от pH раствора. Уменьшение степени экстракции с ростом pH, наблюдающееся для лантанидных комплексов SCA[6,8] и CRP, обусловлено их высоким отрицательным зарядом вследствие депротонизации фенольных групп лигандов. Наиболее эффективным хелатирующим агентом в мицеллярной экстракции в слабокислой среде является CRP, что согласуется с его наибольшей комплексообразующей способностью по отношению к ионам лантанидов. В то же время наименее эффективным экстрагентом лантанидов в слабокислых средах является SCA[4], хотя по литературным данным именно SCA[4] в ряду SCA[4], SCA[6] и SCA[8] наиболее эффективно связывает ионы лантанидов в кислых средах, что согласуется с тем, что предорганизация сульфонатных групп на ободке SCA[4] наиболее благоприятна для эффективной координации ионов лантанидов в отличие от менее пространственно предорганизованных лигандов SCA[6] и SCA[8]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что заряд экстрагируемых комплексов является не единственным фактором, определяющим сродство комплексов к мицеллярной псевдофазе.

Выводы

1. Сульфонатные производные тиакаликс[4]арена и каликс[4]резорцинарена образуют внешнесферные ассоциаты с положительно заряженными инертными комплексами Co(III). Структура внешнесферных ассоциатов (образование ассоциатов инклюзивного или неинклюзивного типа) и константы их образования определяются полицентровыми электростатическими взаимодействиями на ободе макроцикла. Депротонизация фенольного обода «хозяина» и протонирование металлокомплекса-«гостя» являются источником pH-индуцированного изменения структуры комплексов «гость-хозяин».
2. Взаимодействие лабильных заряженных комплексов ионов лантанидов, K^+ , Cu^{2+} с водорастворимыми каликсаренами в зависимости от структуры последних приводит к

образованию внешнесферных ассоциатов или к разрушению исходных комплексов. При этом, наряду с двойными металл-каликсарен и лиганд-каликсарен, образуются тройные комплексы металл-лиганд-каликсарен за счет включения лиганда в полость макроцикла и координации иона металла донорными группами верхнего или нижнего ободов. Для тройного комплекса 2,2'-дипиридин-*n*-сульфонатотиакаликс[4]арен-Тб(III) доказана возможность сенсбилизации *f*-люминесценции за счет переноса энергии с гетероароматического хромофора на излучающий уровень *f*-иона.

3. Состав водно-органических растворов влияет на константы образования внешнесферных ассоциатов различной структуры в указанных средах. При небольших (менее 50 об.%) содержаниях органической компоненты (метанол, 2-пропанол и ДМСО) константы устойчивости комплексов «гость-хозяин» анионов каликс[4]резорцинарена с органическими и комплексными катионами коррелируют с устойчивостью соответствующих сольваток комплексов каликс[4]резорцинарена. С ростом содержания органической компоненты определяющее влияние на устойчивость внешнесферных ассоциатов оказывает протонодонорность органической компоненты.
4. Внешнесферная ассоциация с липофильными производными каликс[4]резорцирнаренов является движущей силой экстракции из водной в хлороформную фазу и транспорта через объемную хлороформную мембрану лабильных комплексов меди. Липофильные каликс[4]резорцирнарены являются рН-зависимыми экстрагентами ряда комплексов меди, но малозффективными переносчиками, в то время как при введении в них алкиламинометильных групп эффективность транспорта заметно увеличивается. Транспортные свойства алкиламинометилованных каликс[4]резорцирнаренов обусловлены наличием центров связывания как положительно заряженных металлокомплексов (фенолят-ион), так и противоионов (протонированная алкиламиногруппа). Транспортная способность данных рецепторов коррелирует с их само-агрегацией в органической фазе.
5. При образовании внешнесферных ассоциатов инклюзивного типа трис- и бис-этилендиаминатов Со(III) с сульфонатометильным каликс[4]резорцирнареном и *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном происходит изменение спектрополяриметрических свойств. Наблюдаемые изменения обусловлены конформационным сдвигом этилендиаминатного хелатного цикла в результате СН-π взаимодействий метиленовых групп хелатного цикла с полостью «хозяина».
6. Внешнесферная ассоциация комплексов Со(III) и Ru(II) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном влияет на их редокс активность, фотофизические и фотохимические свойства. Влияние внешнесферной ассоциации с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном на редокс активность комплексов Со(III) определяется структурой внешнесферных ассоциатов. При образовании комплексов включения трис-

и бис-этилендиаминатов Co(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном проявляется эффект ускорения электронного переноса $\text{Fe(II)}-\text{Co(III)}$. Для других комплексов Co(III) наблюдается небольшое ингибирование, обусловленное уменьшением константы образования ионной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -комплекс Co(III) .

7. *n*-Сульфонатотиакаликс[4]арен образует гетероядерные комплексы, в которых один из металлоцентров введен в каликсареновую матрицу за счет внешнесферной ассоциации с верхним ободом, а второй – за счет внутрисферной координации донорными группами нижнего обода. Такая структура является предпосылкой обмена энергии между металлоцентрами, в результате которого происходит эффект тушения люминесценции Tb(III) и $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ в комплексах $\text{Co(III)}-\text{Tb(III)}$ и $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}-\text{Fe(III)}$, соответственно.
8. Амфифильный сульфометильный каликс[4]резорцинарен само-агрегирует в водных растворах. Супрамолекулярная упаковка молекул в образующемся агрегате создает новые центры связывания органических катионов, что является предпосылкой изменения их размера в результате связывания органических катионов, структура которых комплементарна центрам связывания супрамолекулярных агрегатов. Эффективное взаимодействие иона Gd(III) с агрегатами сульфометильного каликс[4]резорцинарена является предпосылкой использования иона Gd(III) в качестве парамагнитного зонда, позволяющего детектировать как само-агрегацию данного макроцикла, так и изменение размеров образующихся агрегатов вследствие связывания органических ионов определенной структуры.
9. Мицеллярные агрегаты неионногенных и анионных ПАВ сольбилизируют анионы каликс[4]резорцинаренов с варьируемой длиной гидрофобных радикалов. Инклюзивная способность анионов каликс[4]резорцинаренов коррелирует с их расположением в мицеллярном агрегате. Мицеллярные агрегаты на основе додецилсульфата натрия и тетраанионов каликс[4]резорцинарена способны к фазовому разделению в мягких условиях. Эффективное связыванию по типу «гость-хозяин» ионов тетраметиламмония и холина индуцирует изменение температуры фазового разделения за счет изменения размеров и структуры супрамолекулярных агрегатов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Кузнецова Л.С., Подъячев С.Н., Казакова Э.Х., Коновалов А.И. Комплексообразование каликс[4]резорцинарена с катионными комплексами кобальта (III) в водно-органических средах. // Коорд. хим.-1999.-Т.25, №10.-С.777-779.
2. Мустафина А.Р., Зиганшина А.Ю., Федоренко С.В., Казакова Э.Х., Скрипачева В.В., Коновалов А.И. Экстракция и резкстракция комплексов Co(III) и Cu(II) каликс-

- [4]резорцинаренем на границе раздела фаз хлороформ-вода. // Коорд.хим.-2000.-Т.26., №7.-С.542-546.
3. Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Makarova N.A., Kazakova E.Kh., Bajanova Z.G., Kataev V.E., Konovalov A.I. The Inclusion properties of a new watersoluble sulfonated calix[4]resorcinarene towards alkylammonium and N-methylpyridinium cations. // J. Incl.Phen. and Macrocyclic Chem.-2001.-V.40.- P.73-76.
 4. Fedorenko S.V., Mustafina A.R., Ziganshina A.U., Kuznetsova L.S., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I. Calix[4]resorcinarene and alkylaminomethylated calix[4]resorcinarene-mediated transport of some metal complexes through chloroform bulky liquid membrane. // Materials Science & Engineering C.-2001.- V.18.- P.271-274.
 5. Зиганшина А.Ю., Казакова Э.Х., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Коновалов А.И. Аминометилфосфонатные производные тетраметилкаликс[4]резорцинарена. Синтез и некоторые экстракционные свойства по отношению к ионам лантана. // Журн.Общ.Хим.-2001.- Т.71, В. 9.- С.1503-1506.
 6. Подъячев С.Н., Мустафина А.Р., Иванова Е.Г., Бурилов А.Р., Коновалов А.И. Влияние алкильных заместителей на кислотно-основные свойства каликс[4]резорцинаренов и их диалкиламинометильных производных. // Журн. Общ.Хим.- 2000.- Т.70, № 10.- С.1690-1695.
 7. Кузнецова Л.С., Мустафина А.Р., Подъячев С.Н., Казакова Э.Х., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. Синергетическая экстракция лантана(III) смесями 1,10-фенантролина с каликс[4]-резорцинаренем. // Коорд. химия. – 1998. – Т. 24., № 7. – С. 823-826.
 8. Кузнецова Л.С., Мустафина А.Р., Подъячев С.Н., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Коновалов А.И. Комплексообразование каликс[4]резорцинарена с бис-фенантролиновыми комплексами ионов лантанидов в водно-органических средах. // Коорд. хим. – 1999. – Т. 25., № 9.– С. 716-719.
 9. Morozova Yu.E., Kuznetsova L.S., Mustafina A.R., Kazakova E.Kh., Morozov V.I., Ziganshina A.U., Konovalov A.I. Aminoalkylated calix[4]resorcinarenes as pH-sensitive "hosts" for the charged metallocomplexes. // J. Incl. Phen. and Macrocyclic Chem. – 1999. – Vol. 35. –P. 397-407.
 10. Kuznetsova L.S., Mustafina A.R., Ziganshina A.U., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I., The synergistic extraction of lanthanide ions by a mixture of calix[4]resorcinarenes or their dimethylamino-, pipyridyl-, trimethylammoniummethylated derivatives and 1,10-phenanthroline in n-heptanol. // J. Incl. Phen. and Macrocyclic Chem. – 2001. – Vol. 39. – P. 65-69.
 11. Морозова Ю.Э., Губайдуллин А.Т., Казакова Э.Х., Мустафина А.Р., Зоткина В.В., Литвинов И.А., Коновалов А.И. Протолитические свойства и молекулярная структура

- 2,8,14,20-тетраметил-5,11,17,23 -тетракис(п-морфолино)метилен-каликс[4]резорцинарена. // Ж. Общ. Химии.- 2001.- Т.71, № 1.- С. 130-136.
12. Морозова Ю.Э., Казакова Э.Х., Мустафина А.Р., Коновалов А.И. Диалкиламинометилированные каликс[4]резорцинарены: взаимодействие с оксикислотами. // Ж.Общ. Химии.- 2001.- Т.71, № 10.-С. 1669-1671.
13. Коновалов А.И., Антипин И.С., Мустафина А.Р., Соловьева С.Е., Подъячев С.Н. Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов. // Коорд.Химия – 2004.- Т.30, №4, 243-263.
14. Рыжкина И.С., Кудрявцева Л.А., Мустафина А.Р., Морозова Ю.Э., Казакова Э.Х., Еникеев К.М., Коновалов А.И. Протолитические свойства и реакционная способность аминометилированных каликс[4]резорцинаренов в реакциях с эфирами кислот фосфора // Изв. АН. Сер. Хим.- 1999.- №3.- С.456-461.
15. Gubaidullin A.T., Morozova Yu.E., Mustafina A.R., Kazakova E.Kh., Litvinov I.A., Konovalov A.I. X-ray analysis of the structure of an assembly of cationic aminomethylated calix[4]resorcinarene and zinc tetrachloride anion. // Mendeleev Commun.- 1999.- N1.- P.9-10.
16. Антипин И.С., Казакова Э.Х., Мустафина А.Р., Губайдуллин А.Т. Исследования в области супрамолекулярных соединений каликсаренов. // Росс. Хим. Журнал.- 1999.- Т.43., №3-4.- С.35-46.
17. Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Kazakova E.Kh., Makarova N.A., Kataev V.V., Ermolaeva L.V., Habicher W.D. A watersoluble sulfonatomethylated calix[4]resorcinarene as artificial receptor of metal complexes. // J. Incl. Phen. and Macrocyclic Chem.- 2002.-V. 42.- p. 77-81.
18. Amirov R.R., Mustafina A.R., Nugaeva Z.T., Fedorenko S.V., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I., Habicher W.D. Complexation and self-assembling of calix[4]resorcinarene with both organic and lanthanide ions in aqueous media. // J. Incl.Phen. and Macrocyclic Chem.-2004.- V. 49, N3-4.- P. 203-209.
19. Amirov R.R., Nugaeva Z.T., Mustafina A.R., Fedorenko S.V., Morozov V.I., Kazakova E.Kh., Habicher W.D., Konovalov A.I., Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatomethylated calix[4]resorcinarenes in aqueous solutions. // Colloids and Surfaces, A: Physiochem. and Eng. Asp.- 2004.-V. 240, N1-3.- P. 35-43.
20. Kazakova E.Kh., Ziganshina A.U., Morozova J.E., Muslinkina L.A., Makarova N.A., Mustafina A.R., Habicher W.D. pH as a switcher of complexation properties of the water-soluble tetrasulfonatomethylcalix[4]resorcinarenes toward α -aminoacides. The noncovalent interactions. // J. Incl.Phen. and Macrocyclic Chem.- 2002.- V.43.- P.65-69.
21. Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Gubaidullin A.T., Latipov Sh.K., Toropchina A.V., Yanilkin V.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. The outer-sphere association of

- p*-sulfonatocalix[4]arene and tetrasulfonatomethylated calix[4]resorcinarene with cobalt (III) tris(dipyridyl): the effect on the spectral and electrochemical properties of the latter // Inorg. Chem.- 2005.-V. 44.-P. 4017-4023.
22. R. Amirov, Z. McMillan, A. Mustafina, I. Chukurova, S. Solovieva, I. Antipin, A. Konovalov. A first report on ternary complex formation between *p*-sulfonatocalix[4]arene, tetramethylammonium ion and gadolinium(III) ion in aqueous solutions. // Inorg.Chem. Commun.-2005.- N8.-P. 821-824.
 23. A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, A. Konovalov. Cloud point extraction of lanthanide(III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. // Talanta.-2006.- V 68.-P.863-868.
 24. Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Burilov V.A., Galiullina L.F., Latypov Sh.K., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. pH-driven variation of the outer-sphere binding mode of cis-[Co(Ad)(en)₂Cl]Cl (en-ethylenediamine, Ad- adeninate) with *p*-sulfonatocalix[4]arene. // J. Incl.Phén. and Macrocyclic Chem.- 2006.-V.56.-P. 369-374.
 25. Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Елистратова Ю.Г., Скрипачева В.В., Нугаева З.Т., Казакова Э.Х. Растворимость, кислотно-основные и комплексообразующие свойства каликс[4]резорцинарена в водных растворах неионогенных ПАВ. // Коллоидный Журнал, 2002, №6, С. 112.
 26. Просвиркин А.В., Казакова Э.Х., Хабихер В.Д., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Коновалов А.И. Удобный метод синтеза β-кетофосфонатных производных каликс[4]резорцинаренов. // Журн. Общ. Хим.-2003.- Т.73, В.6.- С. 970-972.
 27. Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Казакова Э.Х., Подъячев С.Н., Харитонов Н.И., Пудовик М.А., Коновалов А.И., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Влияние пикрата натрия на эффективность экстракции лантана и лютеция аминофосфонатными каликс[4]резорцинаренами. // Изв. АН, Сер. хим.-2003.- №3.- С.540-544.
 28. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Губская В.П., Грюнер М., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И., Хабихер В.Д. Особенности внешнесферного взаимодействия между некоторыми октаэдрическими хиральными комплексами кобальта (III) и водорастворимыми каликсаренами. // Изв. АН, Сер.Хим.-2004.- №7.- С.1453-1461.
 29. Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Нугаева З.Т., Бурилов А.Р., Коновалов А.И., Влияние строения неионогенного ПАВ и длины алкильных заместителей каликс[4]резорцинаренов на их растворимость, кислотно-основные и комплексообразующие свойства. // Коллоидный журн.- 2004.- Т.66, №3.- С.326-332.
 30. Мустафина А.Р., Елистратова Ю.Г., Амиров Р.Р., Грюнер М., Коновалов А.И., Хабихер В.Д.. Солюбилизация, кислотные и рецепторные свойства каликс[4]резорцинаренов в водных растворах Brij-35. // Изв. АН. Сер. Хим. -2005.- N2.-С. 376-382.

31. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Губайдуллин А.Т., Коновалов А.И. Структурные и термодинамические аспекты комплексообразования каликс[4]резорцинарена с катионами различной структуры в водно-органических растворителях. // Ж.Структ. Химии.-2005.-Т.46.-С. S76-S83.
32. Мустафина А.Р., Елистратова Ю.Г., Сякаев В.В., Амиров Р.Р., Коновалов А.И. Рецепторные свойства каликс[4]резорцинаренов по отношению к катионам тетраметиламмония и холина в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. // Изв. АН. Сер. Хим.- 2006.- N8.-С. 376-382.
33. Syakaev V.V., Mustafina A.R., Elistratova J.G., Latypov S.K., Konovalov A.I. Head-to-tail aggregates of sulfonatomethylated calix[4]resorcinarene in aqueous solutions. // Supramolecular Chemistry.- 2007.-printed online.
34. Mustafina A.R., Shtyrlin V.G., Zakharova L. Ya., Skripacheva V.V., Zairov R. R., Solov'eva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. The outer-sphere association of p-sulfonatothiacalix[4]arene with some Co(III) complexes: the effect on their redox activity in aqueous solutions. // J. Incl.Phен. and Macrocyclic Chem..-2007. - V.59.- № 1-2.- P.25-32
35. Мустафина А.Р., Загидуллина И.Я., Масленникова В.И., Серкова О.С., Гузеева Т.В., Коновалов А.И.. Жидкостная экстракция La(III), Gd(III), Yb(III) фосфорилированными каликсареновыми производными. // Изв. АН. Сер. хим.-2007.- №2.- С.303-308.
36. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Коновалов А.И.. Внешнесферная ассоциация каликсаренов и других макроциклических лигандов с комплексами металлов как основа конструирования молекулярных устройств. // Успехи Химии.-2007.-76.-№10.- С.979-993.
37. Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Заиров Р.Р., Губайдуллин А.Т., Коновалова О.Д., Русакова Н.В., Кость С.С., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.. Взаимодействие гетероароматических хромофоров с лантанидными комплексами *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена. // Изв. АН, сер.хим.-2008.- в печати.
38. Скрипачева В.В., Мустафина А.Р., Бурилов В.А., Губайдуллин А.Т., Настапова Н.В., Янилкин В.В., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.. Фотофизические и электрохимические свойства внешнесферного ассоциата $[Ru(dipy)_3]^{2+}$ с *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном. // Изв. АН, сер.хим..2008.- в печати.
39. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Кость С.С., Мустафина А.Р., Амиров Р.Р., Заиров Р.Р., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.. Спектрально-люминесцентные и магнитно-релаксационные свойства лантанид-*n*-сульфонатотиакаликс[4]аренов в водных растворах поверхностно-активных веществ. // Изв. АН, сер.хим..2008.- в печати.

Подписано к печати 16.04.2008 г.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Формат 80х108 ^{1/16}. Усл печ.л. 2,5.
Уч.-изд.л. 2,75. Печать ризографическая.
Тираж 150 экз. Заказ 007.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ООО «Олитех»
420015, г.Казань, ул.Толстого,15
тел.236-11-71
Лицензия № 0139 от 15.10.98г.
выданная министерством информации
и печати Республики Татарстан

